



PATENT
1794-0157P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Hideki HIRAYAMA et al. Conf.:
Appl. No.: 10/626,661 Group:
Filed: July 25, 2003 Examiner:
For: ULTRAVIOLET LIGHT-EMITTING DEVICE IN
WHICH P-TYPE SEMICONDUCTOR IS USED

L E T T E R

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

September 25, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2003-017397	January 27, 2003

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By Joe McKinney Muncy
Joe McKinney Muncy, #32,334

KM/ndb
1794-0157P

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

Attachment(s)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

Hideki HIRAYAMA et al
1794-0157P
10/626,661
July 25, 2003
BSKB, LLP
(703) 205-8000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2003年 1月27日

出 願 番 号
Application Number:

特願2003-017397

[ST.10/C]:

[JP2003-017397]

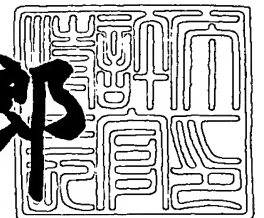
出 願 人
Applicant(s):

理化学研究所

2003年 6月17日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3047322

【書類名】 特許願

【整理番号】 RK15004J

【特記事項】 特許法第 3 0 条第 1 項の規定の適用を受けようとする特
許出願

【提出日】 平成15年 1月27日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01L 33/00

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 理化学研究所内

 【氏名】 平山 秀樹

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 理化学研究所内

 【氏名】 岩井 莊八

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 理化学研究所内

 【氏名】 青柳 克信

【特許出願人】

 【識別番号】 000006792

 【氏名又は名称】 理化学研究所

【代理人】

 【識別番号】 100087000

 【住所又は居所】 東京都豊島区西池袋 1 - 5 - 1 1 - 4 0 4

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 上島 淳一

 【電話番号】 03-5992-2315

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 058609

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9207956

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 p 型半導体を用いた紫外発光素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 p 型半導体を用いた紫外発光素子において、
前記 p 型半導体は、

複数種類の結晶原料を交互にパルス状に供給して結晶成長を行うときに、
前記複数種類の結晶原料の全ての種類の供給が 1 回ずつ行われる 1 サイクル
内において、所定の種類の結晶原料の供給開始と同時にあるいは後であり、かつ、
前記所定の種類以外の種類の結晶原料の供給開始より前において、p 型不純物原
料を供給して形成した

p 型半導体を用いた紫外発光素子。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の p 型半導体を用いた紫外発光素子において

前記所定の種類の結晶原料は I I I 族元素であり、
前記所定の種類以外の種類の結晶原料は V 族元素である
p 型半導体を用いた紫外発光素子。

【請求項 3】 請求項 1 に記載の p 型半導体を用いた紫外発光素子において

前記所定の種類の結晶原料は I I 族元素であり、
前記所定の種類以外の種類の結晶原料は V I 族元素である
p 型半導体を用いた紫外発光素子。

【請求項 4】 請求項 2 に記載の p 型半導体を用いた紫外発光素子において

前記 I I I 族元素は A l と G a であり、前記 V 族元素は N であり、
前記 A l および G a の供給と前記 N の供給とを、交互にパルス状に行い、
前記 p 型不純物原料は M g である
p 型半導体を用いた紫外発光素子。

【請求項 5】 p 型半導体を用いた紫外発光素子において、
前記 p 型半導体は、

第 1 のタイミングにおいて TMG a、TMA l および C p₂ M g の供給を開始し、TMG a、TMA l および C p₂ M g を所定時間供給した第 2 のタイミングにおいて TMG a、TMA l および C p₂ M g の供給を終了する第 1 のステップと、

TMG a、TMA l および C p₂ M g の供給を終了した第 2 のタイミングの直後あるいは後において N H₃ の供給を開始し、N H₃ を所定時間供給した第 3 のタイミングにおいて N H₃ の供給を終了する第 3 のステップと

よりなるサイクルを、所定の回数繰り返して形成した

p 型半導体を用いた紫外発光素子。

【請求項 6】 p 型半導体を用いた紫外発光素子において、
前記 p 型半導体は、

複数種類の結晶原料を交互にパルス状に供給して結晶成長を行うときに、

前記複数種類の結晶原料の全ての種類の供給が 1 回ずつ行われる 1 サイクル内において、所定の複数種類の結晶原料の供給開始と同時にあるいは後であり、かつ、前記所定の複数種類以外の種類の結晶原料の供給開始より前において、p 型不純物原料と n 型不純物原料とをそれぞれ近接したタイミングで供給して形成した
p 型半導体を用いた紫外発光素子。

【請求項 7】 請求項 6 に記載の p 型半導体を用いた紫外発光素子において

前記 p 型半導体は、

前記所定の複数種類の結晶原料の供給開始に同期して前記 p 型不純物原料の供給を開始し、前記 p 型不純物原料の供給を終了した後に前記 n 型不純物原料の供給を開始して、前記所定の複数種類以外の種類の結晶原料の供給開始より前に前記 n 型不純物の供給を終了して形成した

p 型半導体を用いた紫外発光素子。

【請求項 8】 請求項 6 に記載の p 型半導体を用いた紫外発光素子において

前記 p 型半導体は、

前記 p 型不純物原料と前記 n 型不純物原料とがそれぞれ同時に供給される期

間を有するようにして形成された

p 型半導体を用いた紫外発光素子。

【請求項 9】 請求項 6、請求項 7 または請求項 8 のいずれか 1 項に記載の p 型半導体を用いた紫外発光素子において、

前記所定の複数種類の結晶原料は I I I 族元素であり、

前記所定の複数種類以外の種類の結晶原料は V 族元素である

p 型半導体を用いた紫外発光素子。

【請求項 1 0】 請求項 6、請求項 7 または請求項 8 のいずれか 1 項に記載の p 型半導体を用いた紫外発光素子において、

前記所定の複数種類の結晶原料は I I 族元素であり、

前記所定の複数種類以外の種類の結晶原料は V I 族元素である

p 型半導体を用いた紫外発光素子。

【請求項 1 1】 請求項 9 に記載の p 型半導体を用いた紫外発光素子において、

前記 I I I 族元素は A l と G a であり、前記 V 族元素は N であり、

前記 A l および G a の供給と前記 N の供給とを、交互にパルス状に行い、

前記第 1 の不純物原料は M g であり、

前記第 2 の不純物原料は S i である

p 型半導体を用いた紫外発光素子。

【請求項 1 2】 p 型半導体を用いた紫外発光素子において、

前記 p 型半導体は、

第 1 のタイミングにおいて T M G a、T M A l および C p₂ M g の供給を開始し、C p₂ M g を所定時間供給した第 2 のタイミングにおいて C p₂ M g の供給を終了する第 1 のステップと、

C p₂ M g の供給を終了した第 2 のタイミングの直後あるいは後において T E S i の供給を開始し、T E S i を所定時間供給した第 3 のタイミングにおいて T M G a、T M A l および T E S i の供給を終了する第 2 のステップと、

T M G a、T M A l および T E S i の供給を終了した第 3 のタイミングの直後あるいは後において N H₃ の供給を開始し、N H₃ を所定時間供給した第 4 の

タイミングにおいて NH_3 の供給を終了する第 3 のステップと
よりなるサイクルを、所定の回数繰り返して形成した
p 型半導体を用いた紫外発光素子。

【請求項 1 3】 請求項 4、請求項 5、請求項 1 1 または請求項 1 2 のいずれか 1 項に記載の p 型半導体を用いた紫外発光素子において、

前記 p 型半導体の形成するときに、
少量の N を連続供給する
p 型半導体を用いた紫外発光素子。

【請求項 1 4】 p 型半導体を用いた紫外発光素子において、
前記 p 型半導体は、

G a と A l とにより形成される結晶層と N により形成される結晶層とを積層した A l G a N よりなり、

前記 G a と A l とにより形成される結晶層に M g と S i とがドーピングされ、
前記 G a と A l とにより形成される結晶層内に M g と S i とが所定の比率で近接して配置されたものである

p 型半導体を用いた紫外発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、p 型半導体を用いた紫外発光素子に関し、さらに詳細には、紫外波長領域に発光のピークを有する p 型半導体を用いた紫外発光素子に関する。

【0 0 0 2】

【発明の背景ならびに従来の技術】

従来より、半導体材料の作成に際して、所定の結晶成長装置などにおいて、複数種類の結晶原料と複数種類の不純物原料とを用い、当該結晶原料と不純物原料とをいずれも連続的に供給して、結晶原料により基板上に形成される結晶層に不純物をドーピングする半導体の不純物ドーピング方法が知られている。

【0 0 0 3】

ところで、この従来の半導体の不純物ドーピング方法においては、当該複数種

類の結晶原料と複数種類の不純物原料とはいずれも連続的に供給されるので、結晶原料により基板上に形成される結晶の原子層内には、複数種類の不純物が無秩序に取り込まれることになる。

【 0 0 0 4 】

このため、当該複数種類の不純物原料がそれぞれ p 型不純物原料と n 型不純物原料とである場合には、当該 p 型不純物原料と n 型不純物原料とが互いに打ち消しあってしまい（補償効果）、キャリアー濃度は当該 p 型不純物原料と n 型不純物原料との濃度差となり、作成される半導体材料のキャリアー濃度が減少して伝導度が小さくなってしまうという問題点があった。

【 0 0 0 5 】

また、従来の半導体の不純物ドーピング方法により、複数種類の結晶原料と複数種類の不純物原料とをいずれも連続的に供給して p 型半導体材料を作成すると、当該 p 型半導体材料の禁制帯中の不純物準位は深く活性化エネルギーが大きいために、高密度の正孔が得られず伝導度が小さくなってしまうという問題点があった。

【 0 0 0 6 】

こうした問題点に鑑みて、p 型不純物原料と n 型不純物原料とを結晶層にドーピングする場合においても、キャリアー濃度が増加するようにして、伝導度の大きな半導体材料を作成することができるようにした半導体の不純物ドーピング方法とその装置や、高密度の正孔を有した伝導度の大きな p 型半導体材料を作成することができるようにした半導体の不純物ドーピング方法とその装置や、伝導度の大きな半導体材料が、本願発明者により提案されている（特許文献 1 参照）。

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】

特開 2 0 0 2 - 7 5 8 7 9 号公報

ところで、近年においては、紫外波長領域での光学デバイスおよび電子デバイスを作成するために、伝導度の大きい高伝導度の p 型 A l G a N の開発が要求されている。

【0008】

特に、紫外波長領域で発光する発光ダイオード（LED）やレーザーダイオード（LD）などのような紫外発光素子の作成には、Alの組成比の高いp型AlGa_{0.2}Nの高伝導度の材料が不可欠であった。

【0009】

しかしながら、従来においては、ワイドバンドギャップ窒化物半導体のp型化は困難であり、特に、Alの組成比が20%以上などのようなAlの組成比の高いAlGa_{0.2}N、即ち、Al_xGa_{1-x}N（0.2 ≤ x < 1）で実用レベルの高伝導度のp型半導体を作成することは極めて困難であった。

【0010】

このため、波長330nm以下の深紫外波長では、高効率のLEDや高効率のLDなどのような紫外発光素子の実現が困難であった。

【0011】

換言すれば、窒化物紫外LEDや窒化物紫外LDなどの紫外発光素子の短波長化は、ワイドバンドギャップAlGa_{0.2}Nのp型化が難しいことがボトルネックとなっていた。

【0012】

ここで、p型AlGa_{0.2}Nのキャリア活性化率は1%以下と低いため、高濃度のMgのドーピングが必要である。そのため、高濃度Mgドーピングで高品質AlGa_{0.2}N結晶を得ることが、AlGa_{0.2}Nをp型化の重要なポイントになっていた。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記したような発明の背景ならびに従来の技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、高伝導度のp型半導体により紫外領域に発光ピークを有して効率良く発光するp型半導体を用いた紫外発光素子の提供しようとするものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明のうち請求項1に記載の発明は、p型半導

体を用いた紫外発光素子において、上記 p 型半導体は、複数種類の結晶原料を交互にパルス状に供給して結晶成長を行うときに、上記複数種類の結晶原料の全ての種類の供給が 1 回ずつ行われる 1 サイクル内において、所定の種類の結晶原料の供給開始と同時あるいは後であり、かつ、上記所定の種類以外の種類の結晶原料の供給開始より前において、p 型不純物原料を供給して形成したものである。

【0015】

また、本発明のうち請求項 2 に記載の発明は、本発明のうち請求項 1 に記載の発明において、上記所定の種類の結晶原料は III 族元素であり、上記所定の種類以外の種類の結晶原料は V 族元素であるようにしたものである。

【0016】

また、本発明のうち請求項 3 に記載の発明は、本発明のうち請求項 1 に記載の発明において、上記所定の種類の結晶原料は II 族元素であり、上記所定の種類以外の種類の結晶原料は VI 族元素であるようにしたものである。

【0017】

また、本発明のうち請求項 4 に記載の発明は、本発明のうち請求項 2 に記載の発明において、上記 III 族元素は Al と Ga であり、上記 V 族元素は N であり、上記 Al および Ga の供給と上記 N の供給とを、交互にパルス状に行い、上記 p 型不純物原料は Mg であるようにしたものである。

【0018】

また、本発明のうち請求項 5 に記載の発明は、p 型半導体を用いた紫外発光素子において、上記 p 型半導体は、第 1 のタイミングにおいて TMGa、TMAI および Cp₂Mg の供給を開始し、TMGa、TMAI および Cp₂Mg を所定時間供給した第 2 のタイミングにおいて TMGa、TMAI および Cp₂Mg の供給を終了する第 1 のステップと、TMGa、TMAI および Cp₂Mg の供給を終了した第 2 のタイミングの直後あるいは後において NH₃ の供給を開始し、NH₃ を所定時間供給した第 3 のタイミングにおいて NH₃ の供給を終了する第 3 のステップとよりなるサイクルを、所定の回数繰り返して形成したものである。

【0019】

また、本発明のうち請求項 6 に記載の発明は、p 型半導体を用いた紫外発光素子において、上記 p 型半導体は、複数種類の結晶原料を交互にパルス状に供給して結晶成長を行うときに、上記複数種類の結晶原料の全ての種類の供給が 1 回ずつ行われる 1 サイクル内において、所定の複数種類の結晶原料の供給開始と同時にあるいは後であり、かつ、上記所定の複数種類以外の種類の結晶原料の供給開始より前において、p 型不純物原料と n 型不純物原料とをそれぞれ近接したタイミングで供給して形成したものである。

【 0 0 2 0 】

また、本発明のうち請求項 7 に記載の発明は、本発明のうち請求項 6 に記載の発明において、上記 p 型半導体は、上記所定の複数種類の結晶原料の供給開始に同期して上記 p 型不純物原料の供給を開始し、上記 p 型不純物原料の供給を終了した後に上記 n 型不純物原料の供給を開始して、上記所定の複数種類以外の種類の結晶原料の供給開始より前に上記 n 型不純物の供給を終了して形成したものである。

【 0 0 2 1 】

また、本発明のうち請求項 8 に記載の発明は、本発明のうち請求項 6 に記載の発明において、上記 p 型半導体は、上記 p 型不純物原料と上記 n 型不純物原料とがそれぞれ同時に供給される期間を有するようにして形成されたものである。

【 0 0 2 2 】

また、本発明のうち請求項 9 に記載の発明は、本発明のうち請求項 6、請求項 7 または請求項 8 のいずれか 1 項に記載の発明において、上記所定の複数種類の結晶原料は III 族元素であり、上記所定の複数種類以外の種類の結晶原料は V 族元素であるようにしたものである。

【 0 0 2 3 】

また、本発明のうち請求項 10 に記載の発明は、本発明のうち請求項 6、請求項 7 または請求項 8 のいずれか 1 項に記載の発明において、上記所定の複数種類の結晶原料は II 族元素であり、上記所定の複数種類以外の種類の結晶原料は VI 族元素であるようにしたものである。

【 0 0 2 4 】

また、本発明のうち請求項 1 1 に記載の発明は、本発明のうち請求項 9 に記載の発明において、上記 I I I 族元素は A l と G a であり、上記 V 族元素は N であり、上記 A l および G a の供給と上記 N の供給とを、交互にパルス状に行い、上記第 1 の不純物原料は M g であり、上記第 2 の不純物原料は S i であるようにしたものである。

【 0 0 2 5 】

また、本発明のうち請求項 1 2 に記載の発明は、 p 型半導体を用いた紫外発光素子において、上記 p 型半導体は、第 1 のタイミングにおいて T M G a 、 T M A l および C p ₂ M g の供給を開始し、 C p ₂ M g を所定時間供給した第 2 のタイミングにおいて C p ₂ M g の供給を終了する第 1 のステップと、 C p ₂ M g の供給を終了した第 2 のタイミングの直後あるいは後において T E S i の供給を開始し、 T E S i を所定時間供給した第 3 のタイミングにおいて T M G a 、 T M A l および T E S i の供給を終了する第 2 のステップと、 T M G a 、 T M A l および T E S i の供給を終了した第 3 のタイミングの直後あるいは後において N H ₃ の供給を開始し、 N H ₃ を所定時間供給した第 4 のタイミングにおいて N H ₃ の供給を終了する第 3 のステップとよりなるサイクルを、所定の回数繰り返して形成したものである。

【 0 0 2 6 】

また、本発明のうち請求項 1 3 に記載の発明は、本発明のうち請求項 4 、請求項 5 、請求項 1 1 または請求項 1 2 のいずれか 1 項に記載の発明において、上記 p 型半導体の形成するときに、少量の N を連続供給するようにしたものである。

【 0 0 2 7 】

また、本発明のうち請求項 1 4 に記載の発明は、 p 型半導体を用いた紫外発光素子において、上記 p 型半導体は、 G a と A l とにより形成される結晶層と N により形成される結晶層とを積層した A l G a N よりなり、上記 G a と A l とにより形成される結晶層に M g と S i とがドーピングされ、上記 G a と A l とにより形成される結晶層内に M g と S i とが所定の比率で近接して配置されたものである。

【 0 0 2 8 】

【発明の実施の形態】

以下、添付の図面を参照しながら、本発明による p 型半導体を用いた紫外発光素子の実施の形態の一例を詳細に説明するものとする。なお、以下の説明ならびに図面において、同一あるいは相当する構成や内容については、それぞれ同一の符号を用いて示すこととする。

【0029】

図1には、本発明による p 型半導体を用いた紫外発光素子の実施の形態の一例として、p 型半導体として Mg をドーピングされた AlGa_N (Al の組成 53% : Al_{0.53}Ga_{0.47}N:Mg) を用いた紫外発光素子たる LED が示されている。

【0030】

この LED 1000 は、減圧有機金属気相成長法 (MOCVD 法) により作成されたものであり、サファイア基板 (Sapphire Substrate) 1002 の上に AlN 低温バッファ層 (LT-AlN buffer) 1004 を成膜し、AlN 低温バッファ層 1004 の上に Si をドーピングした n 型の AlGa_N バッファ層 (Al の組成 47% : n-Al_{0.47}Ga_{0.53}N:Si) 1006 を 1.6 μm の厚さで成膜し、Si をドーピングした n 型の AlGa_N バッファ層 1006 の上に発光層として InAlGa_N 4 元混晶発光層 (In_xAl_yGa_{1-x-y}N) 1008 を 40 nm の厚さで成膜し、InAlGa_N 4 元混晶発光層 1008 の上に Mg をドーピングした p 型の AlGa_N 層 (Al の組成 53% : Al_{0.53}Ga_{0.47}N:Mg) 1010 を 300 nm の厚さで成膜し、AlGa_N 層 1010 の上に Mg をドーピングした Ga_N (Ga_N:Mg) をキャップ層 1012 として 30 nm の厚さで成膜して形成されており、キャップ層 1012 に Pd/Au (パラジウム/金) 電極 1014 が形成され、AlGa_N バッファ層 1006 に Ti/Au (チタン/金) 電極 1016 が形成されている。即ち、p 型半導体であるキャップ層 1012 に Pd/Au 電極 1014 を形成し、n 型半導体である AlGa_N バッファ層 1006 に Ti/Au 電極 1016 を形成して、LED 構造が形成されている。

【0031】

このLED1000においては、InAlGa₄N4元混晶混晶発光層1008より下の層、即ち、AlGa₄Nバッファ層1006、AlN低温バッファ層1004ならびにサファイア基板1002は、波長280nm以上の波長対して透明であり、深紫外出力（深紫外波長領域の発光）はサファイア基板1002の裏側から得られる構造とされている（図1参照）。

【0032】

なお、このLED1000においては、MgをドーブされたAlGa₄N層1010の正孔を活性化するために、結晶成長後にLED1000を窒素雰囲気1気圧中において850℃の温度で1時間アニールした。

【0033】

また、このLED1000においては、深紫外において高輝度発光を得るために、発光層としてInAlGa₄N4元混晶混晶発光層1008をもちいているが、このInAlGa₄N4元混晶発光層1008については、図1において「LEDタイプI」および「LEDタイプII」として示すInとAlとGaとの組成が異なるものと「LEDタイプIII」として示すInAlGa₄N4元混晶発光層1008を設けないものとの全部で3タイプを設定し、「LEDタイプI」、「LEDタイプII」ならびに「LEDタイプIII」をそれぞれ備えたLED1000に関して、後述する実験を行った。

【0034】

ここで、「LEDタイプI」は、InAlGa₄N4元混晶発光層1008のInとAlとGaとの組成を「In_xAl_yGa_{1-x-y}N：x=0.02，y=0.44」としたものであり、後述するように発光波長λが308nmで発光ピークが観察された。

【0035】

また、「LEDタイプII」は、InAlGa₄N4元混晶発光層1008のInとAlとGaとの組成を「In_xAl_yGa_{1-x-y}N：x=0.02，y=0.40」としたものであり、後述するように発光波長λが314nmで発光

ピークが観察された。

【0036】

さらに、「LEDタイプIII」は、InAlGa₄N₄元混晶発光層1008を設けていないものである。

【0037】

ここで、このLED1000において、p型半導体としてMgをドーブされたAlGa₄N層1010については、後述する結晶原料ならびにp型不純物原料を交互供給により結晶成長させて形成するという手法（以下、適宜に「交互供給法」と称する。）により作成し、その他のサファイア基板1002、AlN低温バッファ層1004、AlGa₄Nバッファ層1006、InAlGa₄N₄元混晶発光層1008ならびにキャップ層1012については、従来より公知の結晶原料ならびに不純物原料の連続供給により結晶成長させて作成したものであり、Pd/Au電極1014ならびにTi/Au電極1016についても、従来より公知の手法により形成したものである。

【0038】

なお、上記した実施の形態においては、p型半導体としてMgをドーブされたAlGa₄N層1010を用いたが、これに限られるものではないことは勿論であり、MgをドーブされたAlGa₄N層1010に代えて、交互供給法を用いて作成したInAlGa₄NやGa₄Nなどの他の種々のp型半導体を用いることができる。

【0039】

次に、LED1000の製法に関して説明することとするが、上記したようにサファイア基板1002、AlN低温バッファ層1004、AlGa₄Nバッファ層1006、InAlGa₄N₄元混晶発光層1008、キャップ層1012、Pd/Au電極1014ならびにTi/Au電極1016については従来より公知の手法を用いて作成することができるのでその説明を省略するものとし、以

下においては、MgをドーピングされたAlGaIn層1010を含むp型半導体を作成するための交互供給法について説明する。

【0040】

図2には、交互供給法を実施するための結晶成長装置の要部概略構成説明図が示されており、図3ならびに図5には、交互供給法により結晶原料と不純物原料とが供給されるタイミングの一例、即ち、原料供給パルスのシーケンスの一例を示すタイミング・チャートが示されており、図4ならびに図6には、交互供給法により形成されるp型半導体材料の結晶構造を模式的に示す説明図が示されている。

【0041】

なお、以下の説明において、結晶原料Aとしては、例えば、Al、Ga、In、B、Zn、CdなどのIII族元素およびII族元素を用いることができ、結晶原料Bとしては、例えば、Al、Ga、In、B、Zn、CdなどのIII族元素およびII族元素を用いることができ、結晶原料Cとしては、例えば、N、As、P、S、Se、TeなどのV族元素およびVI族元素を用いることができ、不純物原料Dとしては、例えば、Mg、Be、Si、Oなどを用いることができ、不純物原料Eとしては、例えば、Mg、Be、Si、Oなどを用いることができる。

【0042】

ただし、結晶原料Aと結晶原料Bと結晶原料Cとは、それぞれ互いに異なる元素を用いることとする。また、結晶原料A、結晶原料Bならびに結晶原料Cとしては、それぞれ1種類の元素に限られることなしに、2種類以上の元素を用いることができる。

【0043】

なお、結晶原料Aおよび結晶原料BとしてIII族元素を用いた場合には、結晶原料CとしてV族元素を用いることが好ましく、また、結晶原料Aおよび結晶原料BとしてII族元素を用いた場合には、結晶原料CとしてVI族元素を用いることが好ましい。

【 0 0 4 4 】

また、不純物原料Dと不純物原料Eとは、互いに異なる元素を用いることとし、いずれか一方をp型半導体を形成するためのp型不純物原料とし、いずれか他方をn型半導体を形成するためのn型不純物原料とする。

【 0 0 4 5 】

まず、交互供給法の第1の手法（以下、適宜に「第1の手法」と称する。）の理解を容易にするためにその概要を説明すると、内部に基板が配設された結晶成長装置の反応管（例えば、石英ガラスにより構成される。）内に、管（例えば、石英ガラスにより構成される）などを介して結晶原料と1種類の不純物原料（p型不純物原料）とをそれぞれパルス状に所定のタイミングで供給し、当該供給した結晶原料と不純物原料とが反応管内において反応して、基板上に結晶構造を形成するようにしたものである（図2参照。なお、第1の手法のみを実施する場合には、不純物原料Eは供給しないので、図2に示す構成から不純物原料Eの供給に関する構成を削除してもよい。）。

【 0 0 4 6 】

より詳細には、第1の手法により結晶原料A、結晶原料B、結晶原料Cならびに不純物原料D（p型不純物原料）を用いて結晶形成を行う際には、結晶原料A、結晶原料B、結晶原料Cならびに不純物原料Dはいずれも連続的に供給されることなく、所定時間だけ供給が行われ、当該所定時間以外は供給が停止されてパルス状に供給されるようにする。

【 0 0 4 7 】

即ち、結晶原料Aおよび結晶原料Bは同時に供給されるが、結晶原料Cはこれら結晶原料Aおよび結晶原料Bとは同時には供給されない。また、不純物原料Dは、結晶原料Aおよび結晶原料Bの供給と同期してか、あるいは、結晶原料Aおよび結晶原料Bの供給開始より後であり、かつ、結晶原料Cの供給開始より前においてパルス状に供給される。

【 0 0 4 8 】

図3には、第1の手法の一例を示すタイミング・チャートが図示されているが

、このタイミング・チャートにおいては、タイミングT₁において結晶原料Aおよび結晶原料Bの供給を開始するとともに不純物原料Dの供給を開始する。

【0049】

そして、結晶原料Aおよび結晶原料Bを時間T_Aだけ供給するとともに、不純物原料Dを時間T_Aに等しい時間T_Cだけ供給して、タイミングT₂において結晶原料Aおよび結晶原料Bの供給を終了するとともに不純物原料Dの供給を終了する。

【0050】

それから、結晶原料A、結晶原料Bおよび不純物原料Dの供給を終了するタイミングT₂の直後において、結晶原料Cの供給を開始し、結晶原料Cを時間T_Bだけ供給して、タイミングT₃において結晶原料Cの供給を終了する。

【0051】

上記により1サイクルの処理を終了し、このタイミングT₃をタイミングT₁として次のサイクルを開始するものである。

【0052】

こうしたサイクルを所望の回数だけ繰り返すことにより、P型半導体材料として所望の膜厚の結晶を得ることができるものである。

【0053】

即ち、上記したようにして結晶原料A、結晶原料B、結晶原料Cならびに不純物原料Dの供給が全て1回ずつ行われる単位、即ち、タイミングT₁からタイミングT₃までを1サイクルとして、当該1サイクルを繰り返し行うことにより所望の厚さの結晶形成がなされるものである。

【0054】

従って、結晶原料Aおよび結晶原料Bの供給と結晶原料Cの供給とは、時間T_A、T_Bにおいて交互にパルス状に行われることになり、結晶原料Aおよび結晶原料Bの供給と結晶原料Cの供給とが同じタイミングで行われることはない。

【0055】

また、結晶原料Cの供給のタイミングに関しては、結晶原料Aと結晶原料Bとの供給が終了したタイミングT₂の直後に限られることなしに、タイミングT₂

の到来の後の所定の時間の経過後でもよい。

【 0 0 5 6 】

さらに、不純物原料Dの供給のタイミングに関しては、結晶原料Aおよび結晶原料Bの供給が開始されたタイミングT₁と同期することに限られることなしに、結晶原料Aおよび結晶原料Bの供給が開始されたタイミングT₁より後でもよい。

【 0 0 5 7 】

要は、不純物原料Dは、結晶原料Aおよび結晶原料Bの供給開始と同時あるいはその後であり、かつ、結晶原料Cの供給開始より前に供給されるものである。

【 0 0 5 8 】

そして、図3に示すタイミングに従って形成される結晶構造は、図4に示すように、タイミングT₁からの所定時間T_Aの結晶原料Aおよび結晶原料Bの供給によって、基板100上に結晶原料Aおよび結晶原料Bからなる層502が形成される。

【 0 0 5 9 】

この際に、不純物原料Dの供給により、結晶原料Aおよび結晶原料Bからなる層502内においては、不純物原料D、即ち、p型不純物原料がドーピングされることになる。

【 0 0 6 0 】

それから、タイミングT₂からの時間T_Bの結晶原料Cの供給によって、不純物原料Dがドーピングされた結晶原料Aおよび結晶原料Bからなる層502上に、結晶原料Cからなる層504が積層される。

【 0 0 6 1 】

さらに、上記した1サイクル（図3参照）が所望の回数繰り返されると、繰り返されたサイクルの回数に応じて、不純物原料Dがドーピングされた結晶原料Aおよび結晶原料Bからなる層502と結晶原料Cからなる層504との積層が繰り返され、所望の厚さWの結晶が形成されることになり、この結晶をp型半導体材料として用いることができる。

【 0 0 6 2 】

次に、交互供給法の第2の手法（以下、適宜に「第2の手法」と称する。）の理解を容易にするためにその概要を説明すると、内部に基板が配設された結晶成長装置の反応管（例えば、石英ガラスにより構成される。）内に、管（例えば、石英ガラスにより構成される）などを介して結晶原料と不純物原料（p型不純物原料およびn型不純物原料）とをそれぞれパルス状に所定のタイミングで供給し、当該供給した結晶原料と不純物原料とが反応管内において反応して、基板上に結晶構造を形成するようにしたものである（図2参照）。

【 0 0 6 3 】

より詳細には、第2の手法により結晶原料A、結晶原料B、結晶原料C、不純物原料D（例えば、p型不純物原料である。）ならびに不純物原料E（例えば、n型不純物原料である。）を用いて結晶形成を行う際には（図6参照）、結晶原料A、結晶原料B、結晶原料C、不純物原料Dならびに不純物原料Eはいずれも連続的に供給されることなく、所定時間だけ供給が行われ、当該所定時間以外は供給が停止されてパルス状に供給されるものである。

【 0 0 6 4 】

ここで、結晶原料A、結晶原料B、結晶原料Cならびに不純物原料Dに関しては、第1の手法と同様なタイミングで供給が行われる。なお、図5には第2の手法の一例を示すタイミング・チャートが図示されているが、図5に示すタイミング・チャートの例においては、図3に示すタイミング・チャートの例とは異なり、不純物原料Dの供給に関して結晶原料Aおよび結晶原料Bの供給と完全に同期してはいない。即ち、不純物原料Dの供給開始のタイミングは、結晶原料Aおよび結晶原料Bの供給開始のタイミングと一致しているが、不純物原料Dを供給する時間 T_C が結晶原料Aおよび結晶原料Bを供給する時間 T_A よりも短く設定されているため、不純物原料Dの供給終了のタイミングは、結晶原料Aおよび結晶原料Bの供給終了のタイミングよりも早くなる。

【 0 0 6 5 】

この第2の手法においては、不純物原料Eも不純物原料Dと同様に、結晶原料Aおよび結晶原料Bの供給と同期してか、あるいは、結晶原料Aおよび結晶原料

Bの供給開始より後であり、かつ、結晶原料Cの供給開始より前においてパルス状に供給され、不純物原料Dと不純物原料Eとは近接したタイミングで供給される。

【 0 0 6 6 】

図5に示すタイミング・チャートに関して具体的に説明すると、タイミングT₁において結晶原料A、結晶原料Bおよび不純物原料Dの供給を開始する。

【 0 0 6 7 】

そして、結晶原料Aおよび結晶原料Bを時間T_A供給するとともに、不純物原料Dを時間T_Aよりも短い時間T_C供給して、タイミングT₁'において不純物原料Dの供給を終了する。

【 0 0 6 8 】

次に、不純物原料Dの供給を終了するタイミングT₁'の直後において不純物原料Eの供給を開始し、不純物原料Eを所定時間T_D供給して、タイミングT₂において結晶原料A、結晶原料Bおよび不純物原料Eの供給を終了する。

【 0 0 6 9 】

それから、結晶原料A、結晶原料Bおよび不純物原料Eの供給を終了するタイミングT₂の直後に結晶原料Cの供給を開始し、結晶原料Cを時間T_B供給して、タイミングT₃において結晶原料Cの供給を終了する。

【 0 0 7 0 】

上記により1サイクルの処理を終了し、このタイミングT₃をタイミングT₁として次のサイクルを開始するものである。

【 0 0 7 1 】

即ち、上記したようにして結晶原料A、結晶原料B、結晶原料C、不純物原料Dならびに不純物原料Eの供給が全て1回ずつ行われる単位、即ち、タイミングT₁からタイミングT₃までを1サイクルとして、当該1サイクルを繰り返し行うことにより所望の厚さの結晶形成がなされるものである。

【 0 0 7 2 】

なお、不純物原料Eの供給開始のタイミングに関しては、不純物原料Dの供給が終了したタイミングT₁'の直後に限られることなしに、不純物原料Dの供給

が開始されたタイミングT 1でもよい。

【0073】

つまり、不純物原料Dの供給を開始するタイミング（図5におけるタイミングT 1参照）と、不純物原料Eの供給を開始するタイミング（図5におけるタイミングT 1'参照）との間の時間 T_{cd} は、0以上時間 T_c 以内とすることができるものであり、不純物原料Dと不純物原料Eとが同時に供給される期間が生じるようにしてもよい。

【0074】

さらに、不純物原料Dの供給のタイミングに関しては、結晶原料Aおよび結晶原料Bの供給が開始されたタイミングT 1と同期することに限られることなしに、結晶原料Aおよび結晶原料Bの供給が開始されたタイミングT 1より後でもよい。

【0075】

要は、不純物原料Dと不純物原料Eとは、結晶原料Aおよび結晶原料Bの供給開始と同時あるいはその後であり、かつ、結晶原料Cの供給開始より前において近接したタイミングで供給されるものである。

【0076】

そして、図5に示すタイミングに従って形成される結晶構造は、図6に示すように、タイミングT 1からの時間 T_A の結晶原料Aおよび結晶原料Bの供給によって、基板100上に結晶原料Aおよび結晶原料Bからなる層702が形成される。

【0077】

この際に、不純物原料Dと不純物原料Eとの供給により、結晶原料Aおよび結晶原料Bからなる層702内においては、不純物原料Dと不純物原料Eとがドーピングされて、不純物原料Dと不純物原料Eとによる一種の不純物対（D-E）が形成されるものと考えられる。

【0078】

それから、タイミングT 2からの時間 T_B の結晶原料Cの供給によって、不純物原料Dと不純物原料Eとがドーピングされた結晶原料Aおよび結晶原料Bから

なる層 7 0 2 上に、結晶原料 C からなる層 7 0 4 が積層される。

【 0 0 7 9 】

さらに、上記した 1 サイクル（図 5 参照）が所望の回数繰り返されると、繰り返されたサイクルの回数に応じて、不純物原料 D と不純物原料 E とがドーピングされた結晶原料 A および結晶原料 B からなる層 7 0 2 と結晶原料 C からなる層 7 0 4 との積層が繰り返され、所望の厚さ W の結晶が形成されることになり、この結晶を P 型半導体材料として用いることができる。

【 0 0 8 0 】

なお、上記した第 1 の手法ならびに第 2 の手法において、結晶原料 A としてガリウム（Ga）を用い、結晶原料 B としてアルミニウム（Al）を用い、結晶原料 C として窒素（N）を用い、不純物原料 D としてマグネシウム（Mg）を用い、不純物原料 E としてシリコン（Si）を用いて、基板上に AlGaIn 結晶の層を形成する場合には、結晶原料 C としての N の供給の停止中における AlGaIn 表面からの N の脱離を抑制するために、結晶品質を低下させない程度の少量の N を連続供給することが好ましい。

【 0 0 8 1 】

次に、図 7 乃至図 1 3 を参照しながら、上記した第 1 の手法ならびに第 2 の手法により、基板上に p 型半導体結晶（p 型半導体材料）として AlGaIn 結晶の層を形成する場合について説明することとする。

【 0 0 8 2 】

図 7 には、上記した第 1 の手法ならびに第 2 の手法によって p 型半導体材料として AlGaIn 結晶の層を形成するための装置として用いることのできる、有機金属気相成長（MOCVD: Metalorganic Chemical Vapor Deposition）装置の概略構成説明図が示されている。

【 0 0 8 3 】

また、図 8 には、図 7 の要部概略構成説明図が示されており、図 9 には、図 7 に示す反応管の概略構成説明図が示されており、図 1 0 には、第 1 の手法により

半導体材料として p 型の A l G a N 結晶を形成する際に結晶原料と不純物原料とを供給するタイミングの一例、即ち、p 型 A l G a N を形成する際の原料供給パルスのシーケンスの一例を示すタイミング・チャートが示されており、図 1 1 には、第 1 の手法によって図 1 0 に示す A l G a N を形成する際の原料供給パルスのシーケンスにより形成される p 型 A l G a N の結晶構造を模式的に示す説明図が示されており、図 1 2 には、第 2 の手法により半導体材料として p 型の A l G a N 結晶を形成する際に結晶原料と不純物原料とを供給するタイミングの一例、即ち、p 型 A l G a N を形成する際の原料供給パルスのシーケンスの一例を示すタイミング・チャートが示されており、図 1 3 には、第 2 の手法によって図 1 2 に示す A l G a N を形成する際の原料供給パルスのシーケンスにより形成される p 型 A l G a N の結晶構造を模式的に示す説明図が示されている。

【 0 0 8 4 】

なお、以下の説明においては、第 1 の手法により半導体材料として p 型 A l G a N を結晶成長させる際には、結晶原料たるガリウム (G a) の原料ガスとしてトリメチルガリウム (T M G a) を用い、結晶原料たるアルミニウム (A l) の原料ガスとしてトリメチルアルミニウム (T M A l) を用い、結晶原料たる窒素 (N) の原料ガスとしてアンモニア (N H ₃) を用い、ドーピング用の不純物材料 (p 型不純物原料) たるマグネシウム (M g) の原料ガスとしてビスシクロペンタジエニルマグネシウム (C p ₂ M g) を用いるものとする。

【 0 0 8 5 】

即ち、p 型 A l G a N の不純物としてのマグネシウム (M g) 原料には、ビスシクロペンタジエニルマグネシウム (C p ₂ M g) を用いるものとする。

【 0 0 8 6 】

さらに、第 2 の手法により半導体材料として p 型 A l G a N 結晶を形成する際には、上記した第 1 の手法において用いた結晶原料ならびに不純物原料に加えて、ドーピング用の不純物材料 (n 型不純物原料) たるシリコン (S i) の原料ガスとして、テトラエチルシラン (T E S i) を用いるものとする。

【 0 0 8 7 】

即ち、 n 型 AlGaIn の不純物としてのシリコン (Si) 原料には、テトラエチルシラン (TE Si) を用いるものとする。

【0088】

まず、図7に示すMOCVD装置 (AlGaIn 結晶成長用MOCVD装置) 10の概要を説明すると、MOCVD装置10は、内部に基板200が配設される横型の反応管12と、トリメチルガリウム (TMGa) を貯留するバブラー14と、トリメチルアルミニウム (TMAI) を貯留するバブラー15と、アンモニア (NH_3) ガスを貯留する NH_3 ボンベ16-1、16-2と、ビスシクロペンタジエニルマグネシウム (Cp_2Mg) を貯留するバブラー18と、テトラエチルシラン (TE Si) を貯留するバブラー20と、キャリアーガスたる水素 (H_2) ガスを貯留する H_2 ボンベ22と、キャリアーガスたる窒素 (N_2) ガスを貯留する N_2 ボンベ24と、各種の制御 (例えば、後述する各種のガスバルブや減圧弁の開閉の制御、反応管12内に流入される各種のガスの流量を所定の値に設定するための後述する各種のマスフローコントローラーの制御、後述する基板加熱用高周波コイル32への高周波電流の通電の制御による基板200の温度の制御などである。) を行う制御装置26と、反応管12内の排気を行う排気装置としてのロータリーポンプ28と、ロータリーポンプ28による排気処理する排ガス処理装置30とを有している。

【0089】

ここで、反応管12の外周部位には、基板加熱用高周波コイル32が巻回されている。また、反応管12内部には、基板200を支持するカーボンサセプター34が配設されるとともに、当該カーボンサセプター34に取り付けられる熱電対36が配設されている。

【0090】

即ち、このMOCVD装置10においては、基板加熱用高周波コイル32に高周波電流を通電することによりカーボンサセプター34を加熱し、これにより当該カーボンサセプター34上に配設された基板200を所定の温度に加熱するものである。

【0091】

そして、熱電対36によりカーボンサセプター34の温度をモニターして、このモニターに基づいて、制御装置26により基板加熱用高周波コイル32に通電する高周波電流を制御し、基板200が所定の温度に加熱されるように基板200の温度の制御を行うものである。

【0092】

さらに、反応管12には、当該反応管12内に NH_3 ポンベ16-1, 16-2から NH_3 ガスを供給するための石英管40と、 H_2 ポンベ22からキャリアガスとして H_2 ガスを供給するための石英管42と、 N_2 ポンベ24からキャリアガスとして N_2 ガスを供給するための石英管43とが配設されている。

【0093】

そして、 NH_3 ポンベ16-1, 16-2に貯留されている NH_3 ガスは、ガスバルブ57, 59, 60, 61がそれぞれ開放されると、それぞれマスフローコントローラー(MFC)50, 51によって所定の値に設定されたガス流量で、 H_2 ガスとともに石英管40を介して反応管12内に供給されるようになされている。

【0094】

また、 H_2 ポンベ22に貯留されている H_2 ガスは、ガスバルブ80ならびに減圧弁81を介して水素純化装置70から送出されて、MFC54, 75, 55, 56によって所定の値の設定されたガス流量で、ガスバルブ67, 77, 68, 69が開放されると、バブラー14, 15, 18, 20へ供給されるようになされている。

【0095】

ここで、バブラー14, 15, 18, 20にはそれぞれ恒温槽72, 73, 74, 76が配設されており、当該バブラー14, 15, 18, 20に貯留されて所定の温度にそれぞれ維持された TMGa 、 TMAI 、 Cp_2Mg 、 TESi は、ガスバルブ64, 65, 66, 91, 92が開放されるとともにガスバルブ62が開放されると、MFC52によって所定の値に設定されたガス流量の H_2 キャリアガスとともに、石英管42を介して反応管12内にそれぞれ供給される

ようになされている。

【 0 0 9 6 】

一方、 N_2 ボンベ 2 4 に貯留されている N_2 ガスは、ガスバルブ 6 3 が開放されると、MFC 5 3 によって所定の値に設定されたガス流量で、石英管 4 3 を介して反応管 1 2 内に供給されるようになされている。

【 0 0 9 7 】

なお、MFC 5 0, 5 1, 5 2, 5 3, 5 4, 7 5, 5 5, 5 6 によるガス流量の制御や、ガスバルブ 5 7, 5 9, 6 0, 6 1, 6 2, 6 3, 6 4, 6 5, 6 6, 6 7, 7 7, 6 8, 6 9, 8 0, 9 1, 9 2 ならびに減圧弁 8 1 の開閉の制御は、制御装置 2 6 により行われるものである。

【 0 0 9 8 】

以上の構成において、MOCVD 装置 1 0 において、第 1 の手法ならびに第 2 の手法により AlGaIn 結晶を形成するためには、反応管 1 2 内の圧力（内圧）を 7 6 T o r r （0. 1 気圧）に減圧し、流量 5 s l m の水素と流量 2 s l m の窒素とを混合した混合ガスをキャリアーガスとして用いて、このキャリアーガスによって上記した各原料の原料ガスを反応管 1 2 に導入し、基板 2 0 0 上で結晶成長を行うものである。

【 0 0 9 9 】

なお、基板 2 0 0 としては、サファイア基板（0 0 0 1）面を使用することとし、以下、サファイア基板（S a p p h i r e s u b s t r a t e）2 0 0 として説明する。

【 0 1 0 0 】

以下、第 1 の手法ならびに第 2 の手法について、それぞれ詳細に説明する。

【 0 1 0 1 】

まず、第 1 の手法について説明すると、結晶成長前にカーボンセプター 3 4 上に配設されるサファイア基板 2 0 0 をクリーニングするために、サファイア基板 2 0 0 を水素ガス中において 1 2 0 0 ℃で 1 0 分間加熱して、サファイア基板

200の表面の酸化膜を除去するなどのクリーニングを行う。

【0102】

次に、カーボンサセプター34上に配設されるサファイア基板200には、公知の技術により、600℃でAlN低温バッファ層(LT-AlN buffer)202を3分間堆積させたのち、1130℃に昇温し、公知の技術による結晶原料の連続供給によって不純物原料であるマグネシウムならびにシリコンがドーピングされていないノンドープのAlGaNバッファ層(AlGaN buffer)204を成長させることとする(図11参照)。

【0103】

こうして形成したAlGaNバッファ層204上に、第1の手法により結晶原料ならびに不純物原料を交互供給してp型AlGaNの結晶成長を行った(図11参照)。

【0104】

具体的には、反応管12内の圧力(内圧)を76 Torr(0.1気圧)に減圧し、カーボンサセプター34上に配設されたサファイア基板200の温度を1100℃に加熱する。

【0105】

また、制御装置26によりMFC50, 51, 52, 53を制御し、NH₃ポンベ16-1から供給されるNH₃ガスの流量を1リッター/分(L/min)に制御し、NH₃ポンベ16-2から供給されるNH₃ガスの流量を50cc/分(cc/min)に制御し、H₂ポンベ22から供給されるH₂ガスの流量を2~5リッター/分に制御し、N₂ポンベ24から供給されるN₂ガスの流量を1~3リッター/分に制御する。

【0106】

即ち、反応管12内におけるサファイア基板200上での原料ガス(結晶原料としてGaを供給するTMGaガス、結晶原料としてAlを供給するTMA1ガス、結晶原料としてNを供給するNH₃ガスならびに不純物原料としてMgを供給するCp₂Mgガス)の切り換え時間を0.1秒以下とするために、反応管12内の内圧を0.1気圧に減圧しており、また、各種の原料ガスの流速は数m/

秒とすることが好ましい。

【0107】

なお、高温下において NH_3 ボンベ16-1からの NH_3 ガスの供給を停止している間に、形成された AlGaIn 結晶から窒素原子が再蒸発し、形成された結晶の品質の低下を防ぐために、 NH_3 ボンベ16-2から少流量(50cc/分)の NH_3 ガスを連続的に供給するものとする。

【0108】

なお、第1の手法により AlGaIn 結晶を形成する際には、ガスバルブ66, 69は閉鎖して、反応室12への TESi の供給を停止するが、ガスバルブ65, 68は開放して、反応室12への Cp_2Mg の供給を許容する。 Cp_2Mg の流量は、MFC55により 3.2×10^{-8} モル/分(mol/min)に制御する。

【0109】

そして、図10に示すようにして、 TMGa および TMAI の供給と NH_3 の供給とを2秒(sec)間ずつ交互に行い、 AlGaIn 結晶の形成を行う。なお、制御装置26によりMFC58, 77を制御し、バブラー18から供給される TMGa の流量を 1×10^{-5} モル/分(mol/min)に制御し、バブラー15から供給される TMAI の流量を 1×10^{-6} モル/分(mol/min)に制御する。即ち、 TMGa および TMAI の供給と NH_3 の供給とを2秒間ずつ交互に行い、 AlGaIn 結晶の形成を行う。この際に、p型不純物原料の Cp_2Mg を TMGa および TMAI と同じ時間に供給する。

【0110】

より詳細には、まず、タイミングT1において TMGa 、 TMAI および Cp_2Mg の供給を開始する。

【0111】

そして、 TMGa および TMAI を2秒間(時間 T_A)供給するとともに、 Cp_2Mg を時間 T_A に等しい2秒間(時間 T_C)供給して、タイミングT2において TMGa 、 TMAI および Cp_2Mg の供給を終了する。

【0112】

それから、タイミングT2の直後に NH_3 の供給を開始し、 NH_3 を2秒間（時間 T_B ）供給して、タイミングT3において NH_3 の供給を終了する。

【0113】

上記により1サイクルの処理を終了し、このタイミングT3をタイミングT1として次のサイクルを開始するものである。

【0114】

こうしたサイクルを所望の回数だけ繰り返すことにより、半導体材料として所望の膜厚のAlGaIn結晶を得ることができるものである。

【0115】

そして、図10に示すタイミングに従って形成されるAlGaIn結晶の構造は、図11に示すように、タイミングT1からの2秒間（時間 T_A ）のTMGaおよびTMAIの供給によって、サファイア基板200に形成されたAlGaInバッファ層204上にGaおよびAlからなる層1406が形成される。

【0116】

この際に、p型不純物原料たる Cp_2Mg のMgの供給により、GaおよびAlからなる層1406内においては、p型不純物原料たるMgがドーピングされる。

【0117】

それから、タイミングT2からの（時間 T_B ）の NH_3 の供給によって、MgがドーピングされたGaおよびAlからなる層1406上に、Nからなる層1408が積層される。

【0118】

そして、上記したようにしてTMGa、TMAI、 NH_3 ならびに Cp_2Mg の供給が行われる1サイクル（図10参照）は4秒間になり、当該1サイクルが所望の回数繰り返されると、繰り返されたサイクルの回数に応じて、MgがドーピングされたGaおよびAlからなる層1406とNからなる層1408との積層が繰り返され、所望の厚さWのAlGaIn結晶の形成がなされることになり、このAlGaIn結晶を半導体材料として用いることができる。

【0119】

図14には、図7乃至図10に示す装置構成ならびに条件（第1の手法）によ

り本願発明者が作成した p 型 A l G a N 結晶の評価結果が示されている。

【 0 1 2 0 】

即ち、図 1 4 は、M g をドーブした A l G a N の正孔濃度を 2 0 ℃ ～ 4 0 0 ℃ の温度範囲で示したものである。

【 0 1 2 1 】

ここで、図 1 4 の (1) は第 1 の手法による原料の交互供給により結晶成長させた場合の正孔濃度の温度依存性を示したものであり、図 1 4 の (2) は従来の技術による原料の連続供給で結晶成長させた場合の正孔濃度の温度依存性を示したものである。

【 0 1 2 2 】

室温近傍での正孔濃度については、第 1 の手法による原料の交互供給により結晶成長させた A l G a N の正孔濃度は $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であり、従来の技術による原料の連続供給で結晶成長させた A l G a N の正孔濃度である $2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ と比較して約 1 6 倍大きい。

【 0 1 2 3 】

また、室温近傍での正孔移動度を比較した場合には、第 1 の手法による原料の交互供給により結晶成長させた A l G a N での正孔移動度は $1.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、従来の技術による原料の連続供給で結晶成長させた A l G a N の正孔移動度である $0.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と比較して 3 倍大きい。

【 0 1 2 4 】

従って、正孔濃度と正孔移動度との積である電気伝導度については、第 1 の手法による原料の交互供給により結晶成長させた A l G a N は、従来の技術による原料の連続供給で結晶成長させた A l G a N と比較すると約 4 8 倍も大きい。

【 0 1 2 5 】

また、図 1 4 に示す正孔濃度の温度変化から M g アクセプターの活性化エネルギーが求められ、第 1 の手法による原料の交互供給により結晶成長させた A l G a N の活性化エネルギーを求めると 7 5 m e V であった。

【 0 1 2 6 】

一方、従来の技術による原料の連続供給で結晶成長させた A l G a N に関して

は、Mgの活性化エネルギーは410 meVと求められ、この410 meVは従来より知られた値とほぼ一致する。

【0127】

AlGaIn中のMgをSIMS分析で測定した結果、第1の手法による原料の交互供給により結晶成長させたAlGaInではMg密度は約 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であり、従来の技術による原料の連続供給で結晶成長させたAlGaInと比較して1桁程度Mg密度は小さい。しかしながら、Mgの活性化エネルギーが小さいため、導入されたMgの大部分が活性化され、高い正孔濃度が得られる。

【0128】

なお、GaInにMgをドーピングする場合には NH_3 を連続供給し、TMGaおよび Cp_2Mg をパルス的に供給してMgのドーピングが可能であったが、AlGaInにMgをドーピングする場合には、 NH_3 の供給停止中で Cp_2Mg を供給するという第2の手法による原料の交互供給が有効である。

【0129】

次に、第2の手法について説明するが、第2の手法によりAlGaIn結晶を形成する際には、ガスバルブ65、66、68、69を開放して、反応室12への Cp_2Mg ならびにTESiの供給を許容する。 Cp_2Mg の流量は、MFC55により 3.2×10^{-8} モル/分 (mol/min) に制御し、TESiの流量は、MFC56により 7×10^{-9} モル/分 (mol/min) に制御する。

【0130】

この第2の手法においても、第1の手法と同様にTMGaおよびTMAIの供給と NH_3 の供給とを交互に行うものであるが、具体的には、図12に示すようにして、3秒間のTMGaおよびTMAIの供給と2秒間の NH_3 の供給とを交互に行い、AlGaIn結晶の形成を行う。この際に、p型不純物原料の Cp_2Mg をTMGaおよびTMAIと同じ時間に供給開始して2秒間だけ供給し、n型不純物原料のTESiは Cp_2Mg の供給後に1秒間だけ供給する。

【0131】

より詳細には、まず、タイミングT1においてTMGa、TMAIおよびCp

Cp_2Mg の供給を開始する。

【0132】

そして、 TMGa および TMA1 を 3 秒間（時間 T_A ）供給するとともに、 Cp_2Mg を時間 T_A より短い 2 秒間（時間 T_C ）供給する。そして、タイミング $T1'$ において Cp_2Mg の供給を終了する。

【0133】

それから、 Cp_2Mg の供給を終了するタイミング $T1'$ の直後に TESi の供給を開始し、 TESi を 1 秒間（時間 t_D ）供給して、タイミング $T2$ において TESi の供給ならびに TMGa および TMA1 の供給を終了する。

【0134】

また、タイミング $T2$ の直後に NH_3 の供給を開始し、 NH_3 を 2 秒間（時間 t_B ）供給して、タイミング $T3$ において NH_3 の供給を終了する。

【0135】

上記により 1 サイクルの処理を終了し、このタイミング $T3$ をタイミング $T1$ として次のサイクルを開始するものである。

【0136】

こうしたサイクルを所望の回数だけ繰り返すことにより、半導体材料として所望の膜厚の AlGaIn 結晶を得ることができるものである。

【0137】

そして、図 12 に示すタイミングに従って形成される AlGaIn 結晶の構造は、図 13 に示すように、タイミング $T1$ からの 2 秒間（所定時間 t_A ）の TMGa および TMA1 の供給によって、サファイア基板 200 に形成された AlGaIn バッファ層 206 上に Ga および Al からなる層 1606 が形成される。

【0138】

この際に、 p 型不純物原料たる Cp_2Mg の Mg と n 型不純物原料たる TESi の Si との供給により、 Ga および Al からなる層 1606 内においては Mg と Si とがドーピングされて、 p 型不純物原料たる Mg と n 型不純物原料たる Si とによる一種の不純物対 (Mg-Si) が形成される。

【0139】

それから、タイミングT2からの（時間 t_B ）の NH_3 の供給によって、MgとSiとがドーピングされたGaおよびAlからなる層1606上に、Nからなる層1608が積層される。

【0140】

そして、上記したようにしてTMGa、TMAL、 NH_3 、 Cp_2Mg ならびにTESiの供給が行われる1サイクル（図12参照）は5秒間になり、当該1サイクルが所望の回数繰り返されると、繰り返されたサイクルの回数に応じて、MgとSiとがドーピングされたGaおよびAlからなる層1606とNからなる層1608との積層が繰り返され、所望の厚さWのAlGa_N結晶の形成がなされることになり、このAlGa_N結晶を半導体材料として用いることができる。

【0141】

より詳細には、上記したようにして結晶原料たるGaの原料ガスTMGaおよび結晶原料たるAlの原料ガスTMALの供給開始と同時にあるいは後で、かつ、結晶原料たるNの原料ガス NH_3 の供給開始より前に、p型不純物原料たるMgの原料ガス Cp_2Mg とn型不純物原料たるSiの原料ガスTESiとを近接したタイミングでパルス状に供給すると、MgとSiとがドーピングされたGaおよびAlからなる層1606内には、MgとSiとが無秩序に取り込まれることなしに、適当な比率でドーピングされることになる。

【0142】

このため、MgとSiとがドーピングされたGaおよびAlからなる層1606内におけるMgとSiとの位置が制御されて、MgとSiとがドーピングされたGaおよびAlからなる層1606内にMgとSiとが所定の比率で近接して配置されてMgとSiとが一種の不純物対を形成するようになり、不純物のエネルギー準位、即ち、活性化エネルギーが減少することになる。

【0143】

その結果としてAlGa_N結晶においてはキャリアー濃度が増加し、伝導度が大きな半導体材料を得ることができる。

【0144】

図 1 5 乃至図 1 6 には、図 7 乃至図 9 ならびに図 1 2 に示す装置構成ならびに条件（第 2 の手法）により本願発明者が作成した A l G a N 結晶の評価結果が示されている。

【 0 1 4 5 】

即ち、図 1 5 は、M g と S i とをドーピングした p 型 A l G a N の正孔濃度を 2 0 °C ~ 4 0 0 °C の温度範囲で示したものである。

【 0 1 4 6 】

ここで、図 1 5 の（1）は第 2 の手法による原料の交互供給により結晶成長させた場合の正孔濃度の温度依存性を示したものであり、この温度変化からアクセプターの活性化エネルギーは 5 0 m e V と求められた。

【 0 1 4 7 】

一方、図 1 5 の（2）は従来の技術による原料の連続供給で結晶成長させた M g ドーピングの A l G a N の正孔濃度の温度依存性を示したものであり、この温度変化から M g アクセプターの活性化エネルギーは 4 1 0 m e V と求められた。

【 0 1 4 8 】

このように、第 2 の手法により M g と S i とを同時にドーピングした A l G a N のアクセプターの活性化エネルギーは、従来の技術による原料の連続供給により作成した M g ドーピングの A l G a N のアクセプターの活性化エネルギーと比較して極めて小さい。即ち、第 2 の手法により M g と S i とを同時にドーピングした A l G a N においては、M g のみをドーピングした場合と比較しても活性化エネルギーは小さくなった。

【 0 1 4 9 】

また、図 1 6 は、C p ₂ M g の供給量を 3.2×10^{-8} モル/分 (m o l / m i n) と一定にし、T E S i の供給量を変化させた場合の A l G a N の室温でのキャリアー密度を示したものである。T E S i の供給量が 0 であって M g のみを含む p 型 A l G a N の正孔濃度は $4.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であり、移動度は $2.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。T E S i を供給することによって正孔濃度は少し減少するが、さらに T E S i 供給量を増加させると正孔濃度は増加し、 $6.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の最大値を持ち、移動度は $1.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を

示した。

【0150】

ここで、TESi 供給量をさらに増加させると、p 型 AlGaIn の正孔濃度は減少した。即ち、 8×10^{-9} モル/分 (mol/min) 以上の TESI 供給量では、黒丸で示したように n 型 AlGaIn に変化し、電子密度は $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であり、移動度は $31 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。TESi 供給量が 9×10^{-9} モル/分 (mol/min) では、電子密度は $6.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であり、移動度は $1.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。

【0151】

Si ドープのみの n 型 AlGaIn の電子密度は $4.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であり、移動度は $9.7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であったことから、Mg と Si との混在する n 型 AlGaIn では移動度の低下が見られた。

【0152】

このように Mg に加えて Si を同時ドーピングすることによって、TESi 供給量の狭い範囲で正孔濃度の増加が見られた。

【0153】

上記したように、第 1 の手法ならびに第 2 の手法においては、上記したようにして伝導度の大きな半導体結晶（半導体材料）、特に、高密度の正孔を有した伝導度の大きな p 型半導体材料を作成できるので、高効率な pn 接合を実現することが可能となり、半導体デバイスの特性の向上、例えば、pn 接合の注入効率の増加や、電極の接触抵抗の減少、直列抵抗の減少などに寄与することができる。

【0154】

また、第 1 の手法ならびに第 2 の手法においては、禁制帯中の不純物準位が深く活性化エネルギーが大きい p 型半導体材料であっても、活性化エネルギーの減少が図られて、高密度の正孔を有した伝導度の大きな p 型半導体材料を作成することができる。

【0155】

さらに、第 2 の手法においては、複数種類の結晶原料を交互にパルス状に供給

するときに、一方の結晶原料の供給開始と同時あるいはその後で、かつ、他方の結晶原料の供給開始より前において、複数種類の不純物原料それぞれを近接したタイミングでパルス状に供給するようにしたので、結晶原料により基板上に形成される結晶の原子層内に複数種類の不純物が無秩序に取り込まれるなく適当な比率でドーピングされ、p型不純物原料とn型不純物原料とを用いた場合においても、キャリアー濃度が増加されて、伝導度の大きな半導体材料を作成することができるようになる。

【0156】

さらにまた、第2の手法においては、複数種類の不純物原料を連続的に供給することなしに近接したタイミングでパルス状に供給するようにしたので、それぞれの不純物原料が結晶原料により基板上に形成される結晶の原子層内に取り込まれる量を制御することができるようになり、適当な比率で不純物が原子層内にドーピングされてキャリアー濃度の増加した半導体材料を得ることができるようになる。

【0157】

このため、第2の手法によれば、2種類の不純物を適当な比率で供給することにより不純物準位を変化させ活性化率の増加を招来するという理論の実現を図ることができる。

【0158】

次に、上記した第1の手法ならびに第2の手法のうちで、第2の手法により作成したMgをドーピングしたp型のAlGaIn層1010を備えたLEDについての本願発明者による評価実験の結果を説明する。なお、LED1000としては、上記したように、LEDタイプI、LEDタイプIIおよびLEDタイプIIIの3種類作成した。

【0159】

そして、作成したLEDタイプIならびにLEDタイプIIのLED1000に対して室温においてパルス電流注入を行なった結果、シングルピーク発光し、LEDタイプI（波長308nm）では130mA電流注入時に0.4mWの出

力が得られ（図17参照）、LEDタイプII（波長314nm）では260mA電流注入時に0.8mWの出力が得られた。

【0160】

また、LEDタイプIIIのLED1000に対しては、室温連続電流注入により波長282nmの発光ピークが観測された。

【0161】

即ち、上記した交互供給法によりAlの組成が30～60%の領域の $Al_xGa_{1-x}N$ （ $0.3 \leq x \leq 0.6$ ）でもp型化が可能になり、これまで実現不可能であった波長200～380nm帯のLEDやLDなどの紫外発光素子を実現することができた。

【0162】

ここで、交互供給法により作成するp型半導体としては、上記したAlGa_Nのみに限られるものではなく、AlNやGa_NやInGa_NやInAlGa_Nなどを作成することができる。

【0163】

その組成は、例えば、p型AlGa_Nの場合には、Alの組成範囲は0～100%（ただし、AlとGaとの合計を100%とする。）、即ち、Ga_NからAlNに至るすべての組成をとることができる。

【0164】

また、p型InAlGa_Nの場合には、「In：0～30%、Al：0～100%、InとAlとGaとの合計を100%とする。」という組成をとることができる。

【0165】

さらに、p型半導体とのp型不純物としてMgを用いた場合には、p型半導体のMg濃度の範囲は、例えば、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ である。

【0166】

さらにまた、上記したLED100においては、発光層としてInAlGa_N4元混晶発光層（ $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$ ）1008を用いたが、発光層

の組成はこれに限られるものではなく、例えば、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x < 1$)、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x < 1$) あるいは $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $x + y = 1$) などを用いることができ、また、その構造としてはバルク構造や量子井戸構造を適宜用いることができる。

【0167】

なお、上記した実施の形態は、以下の(1)乃至(4)に説明するように変形することができる。

【0168】

(1) 上記した実施の形態においては、p型 AlGaIn 結晶を形成する場合について説明したが、上記したようにこれに限られるものではないことは勿論であり、上記したMOCVD装置10、あるいは、他の結晶成長装置を用いて、第1の手法あるいは第3の手法により InGaIn 結晶や InAlGaIn 結晶あるいは GaIn 結晶などの各種結晶を形成して半導体材料を作成するようにしてもよい。

【0169】

この際に、例えば、 InGaIn 結晶を形成する場合には、バブラー15に貯留された TMAI に代えて TMIIn を用いればよく、また、 InAlGaIn 結晶を形成する場合には、バブラー15と同様な TMIIn を貯留したバブラーを増設すればよく、また、 GaIn 結晶を形成する場合には、 Al の供給を停止すればよいなどのように、適宜に各種条件の変更を行えばよい。

【0170】

(2) 上記した実施の形態においては、結晶原料Aとして Ga を用い、結晶原料Bとして Al を用い、結晶原料Cとして N を用い、不純物原料Dとして Mg を用い、不純物原料Eとして Si を用いるようにした場合について説明したが、これに限られるものではないことは、上記した通りである。

【0171】

例えば、結晶原料Aとしては、 Ga の他に、 Al 、 In 、 B 、 Zn 、 Cd などのIII族元素およびII族元素を用いることができ、結晶原料Bとしては、 Al の他に、 Ga 、 In 、 B 、 Zn 、 Cd などのIII族元素およびII族元素を

用いることができ、結晶原料Cとしては、Nの他に、As、P、S、Se、TeなどのV族元素およびVI族元素を用いることができ、不純物原料Dとしては、Mgの他にBeを用いることができ、不純物原料Eとしては、Siの他にOを用いることができる。

【0172】

さらにまた、結晶原料A、結晶原料Bならびに結晶原料Cについてはそれぞれ、1種類の材料に限られることなしに、2種類以上の物質を用いることができ、例えば、結晶原料A、結晶原料A'、結晶原料B、結晶原料B'、結晶原料Cならびに結晶原料C'からなる混晶を形成する場合においても、適宜に変更を行うことにより本発明により半導体結晶を作成することができる。

【0173】

なお、結晶原料AとしてIII族元素を用いた場合には、結晶原料BとしてIII族元素を用いるとともに、結晶原料CとしてV族元素を用い、また、結晶原料AとしてII族元素を用いた場合には、結晶原料BとしてII族元素を用いるとともに、結晶原料CとしてVI族元素を用いることが好ましい。

【0174】

(3) 上記した実施の形態においては、p型不純物原料D (Cp_2Mg) の供給が終了したタイミングT1'の直後に、n型不純物原料E (TESi) の供給が開始されるようにしたが、これに限られるものではないことは勿論であり、p型不純物原料D (Cp_2Mg) の供給が終了した後に、所定のパージ時間を介してn型不純物原料E (TESi) の供給が開始されるようにしてもよい。

【0175】

また、n型不純物原料E (TESi) の供給が終了したタイミングT2の直後に、結晶原料C (NH_3) の供給が開始されるようにしたが、これに限られるものではないことは勿論であり、n型不純物原料E (TESi) の供給が終了したタイミングT2の後に、所定のパージ時間を介して結晶原料C (NH_3) の供給が開始されるようにしてもよい。

【0176】

(4) 上記した実施の形態ならびに上記(1)乃至(3)に示す変形例は、適

宜に組み合わせるようにしてもよい。

【0 1 7 7】

【発明の効果】

本発明は、以上説明したように構成されているので、高伝導度の p 型半導体により紫外領域に発光ピークを有して効率良く発光する p 型半導体を用いた紫外発光素子を提供することができるようになるという優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明による p 型半導体を用いた紫外発光素子の実施の形態の一例を示し、p 型半導体として Mg をドーピングされた AlGa_{0.53}N_{0.47} (Al の組成 53% : Al_{0.53}Ga_{0.47}N : Mg) を用いた紫外発光素子たる LED の概略構成説明図である。

【図 2】

p 型半導体を作成する交互供給法を実施するための結晶成長装置の要部概略構成説明図である。

【図 3】

交互供給法（第 1 の手法）により結晶原料と不純物原料とが供給されるタイミングの一例、即ち、原料供給パルスのシーケンスの一例を示すタイミング・チャートである。

【図 4】

交互供給法（第 1 の手法）により形成される半導体材料の結晶構造を模式的に示す説明図である。

【図 5】

交互供給法（第 2 の手法）により結晶原料と不純物原料とが供給されるタイミングの一例、即ち、原料供給パルスのシーケンスの一例を示すタイミング・チャートである。

【図 6】

交互供給法（第 2 の手法）により形成される半導体材料の結晶構造を模式的に示す説明図である。

【図 7】

第 1 の手法ならびに第 2 の手法によって半導体材料として A l G a N 結晶の層を形成するための装置として用いることのできる、有機金属化学蒸着 (MOCVD: Metalorganic Chemical Vapor Deposition) 装置の概略構成説明図である。

【図 8】

図 7 の要部概略構成説明図である。

【図 9】

図 7 の反応管を示す概略構成説明図である。

【図 1 0】

第 1 の手法により半導体材料として A l G a N 結晶を形成する際に結晶原料と不純物原料とを供給するタイミングの一例、即ち、A l G a N を形成する際の原料供給パルスのシーケンスの一例を示すタイミング・チャートである。

【図 1 1】

第 1 の手法によって図 1 0 に示す A l G a N を形成する際の原料供給パルスのシーケンスにより形成される A l G a N の結晶構造を模式的に示す説明図である。

【図 1 2】

第 2 の手法により半導体材料として A l G a N 結晶を形成する際に結晶原料と不純物原料とを供給するタイミングの一例、即ち、A l G a N を形成する際の原料供給パルスのシーケンスの一例を示すタイミング・チャートである。

【図 1 3】

第 2 の手法によって図 1 2 に示す A l G a N を形成する際の原料供給パルスのシーケンスにより形成される A l G a N の結晶構造を模式的に示す説明図である。

【図 1 4】

図 7 乃至図 1 0 に示す装置構成ならびに条件 (第 1 の手法) により本願発明者が作成した A l G a N 結晶の評価結果を示すグラフであり、第 1 の手法により作成した M g をドーブした A l G a N と従来の技術により作成した M g をドーブし

た A l G a N との正孔濃度の温度依存性を示すグラフである。

【図 1 5】

図 8 乃至図 9 ならびに図 1 2 に示す装置構成ならびに条件（第 2 の手法）により本願発明者が作成した A l G a N 結晶の評価結果を示すグラフであり、第 2 の手法により作成した M g と S i とをドーピングした A l G a N と従来の技術により作成した M g をドーピングした A l G a N との正孔濃度の温度依存性を示すグラフである。

【図 1 6】

M g と S i とをドーピングした A l G a N の正孔濃度の S i 供給量依存性を示すグラフである。

【図 1 7】

L E D タイプ I の紫外出力スペクトルを示すグラフである。

【図 1 8】

L E D タイプ I I の紫外出力スペクトルを示すグラフである。

【図 1 9】

L E D タイプ I I I の紫外出力スペクトルを示すグラフである。

【符号の説明】

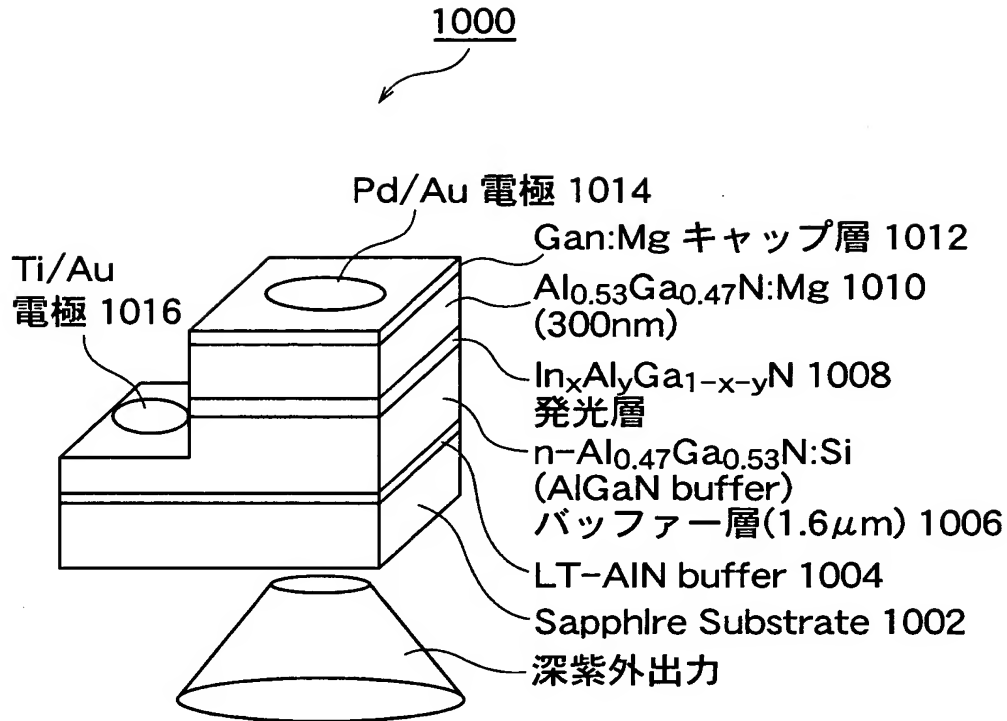
1 0	M O C V D 装置
1 2	反応管
1 4, 1 5, 1 8, 2 0	バブラー
1 6 - 1, 1 6 - 2	N H ₃ ボンベ
2 2	H ₂ ボンベ
2 4	N ₂ ボンベ
2 6	制御装置
2 8	排気装置
3 0	排ガス処理装置
3 2	基板加熱用高周波コイル
3 4	カーボンサセプター
3 6	熱電対

40, 42, 43	石英管
50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 75	MFC
57, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 77, 80, 91, 92	ガスバルブ
70	水素純化装置
72, 73, 74, 76	恒温槽
81	減圧弁
100	基板
200	基板 (サファイア基板)
202	AlN低温バッファ層 (LT-AlN buffer)
204	AlGaNバッファ層 (AlGaN buffer)
502	不純物原料Dがドーピングされた結晶原料Aおよび結晶原料Bからなる層
504	結晶原料Cからなる層
702	不純物原料Dと不純物原料Eとがドーピングされた結晶原料Aおよび結晶原料Bからなる層
704	結晶原料Cからなる層
1000	LED
1002	サファイア基板
1004	AlN低温バッファ層 (LT-AlN buffer)
1006	AlGaNバッファ層 (Alの組成47%: n-Al _{0.47} Ga _{0.53} N: Si)
1008	InAlGaN4元混晶発光層 (In _x Al _y Ga _{1-x-y} N)
1010	AlGaN層 (Alの組成53%: Al _{0.53} Ga _{0.47} N: Mg)

1012	キャップ層
1014	Pd/Au (パラジウム/金) 電極
1016	Ti/Au (チタン/金) 電極
1406	MgがドーピングされたGaおよびAlからなる層
1408	Nからなる層
1606	MgとSiとがドーピングされたGaおよびAlか らなる層
1608	Nからなる層

【書類名】 図面

【図 1】

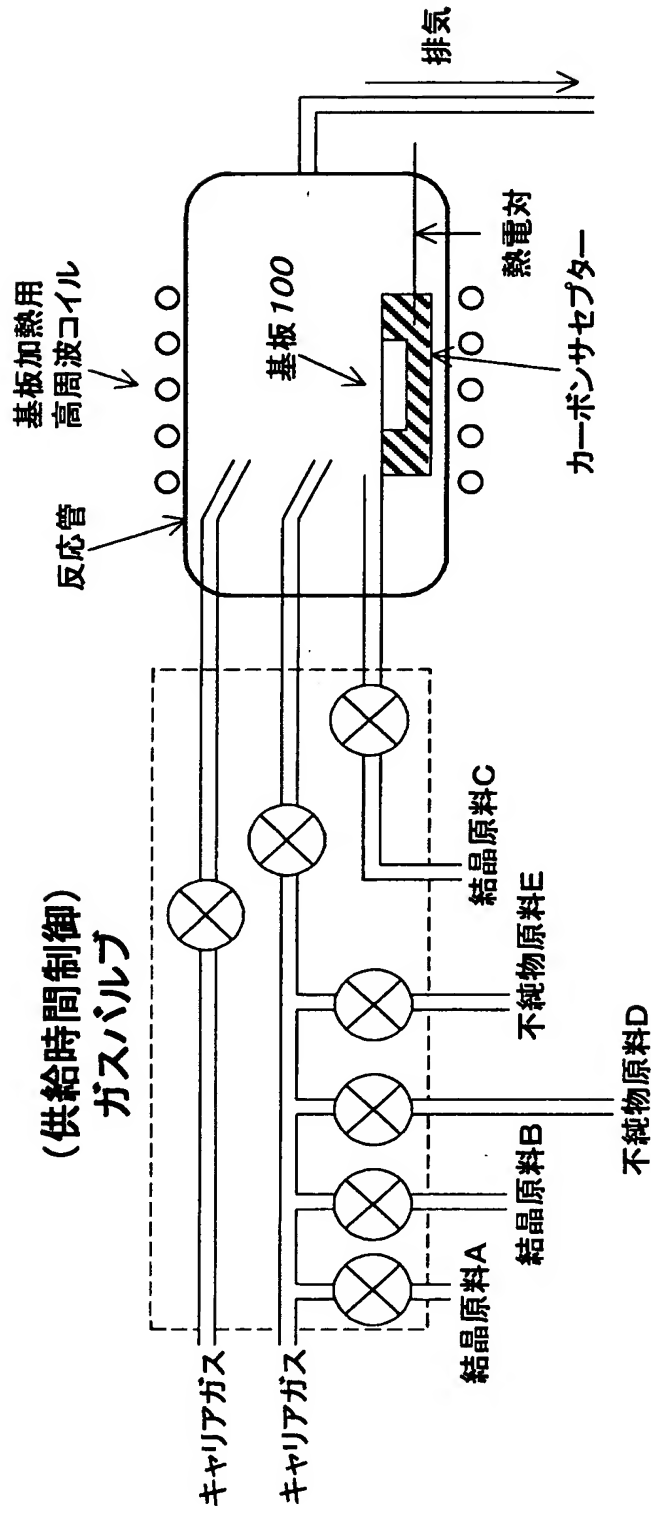


LEDタイプ I: InAlGaN発光層あり (発光波長 $\lambda = 308\text{nm}$)
(In_xAl_yGa_{1-x-y}N : $x = 0.02$, $y = 0.44$)

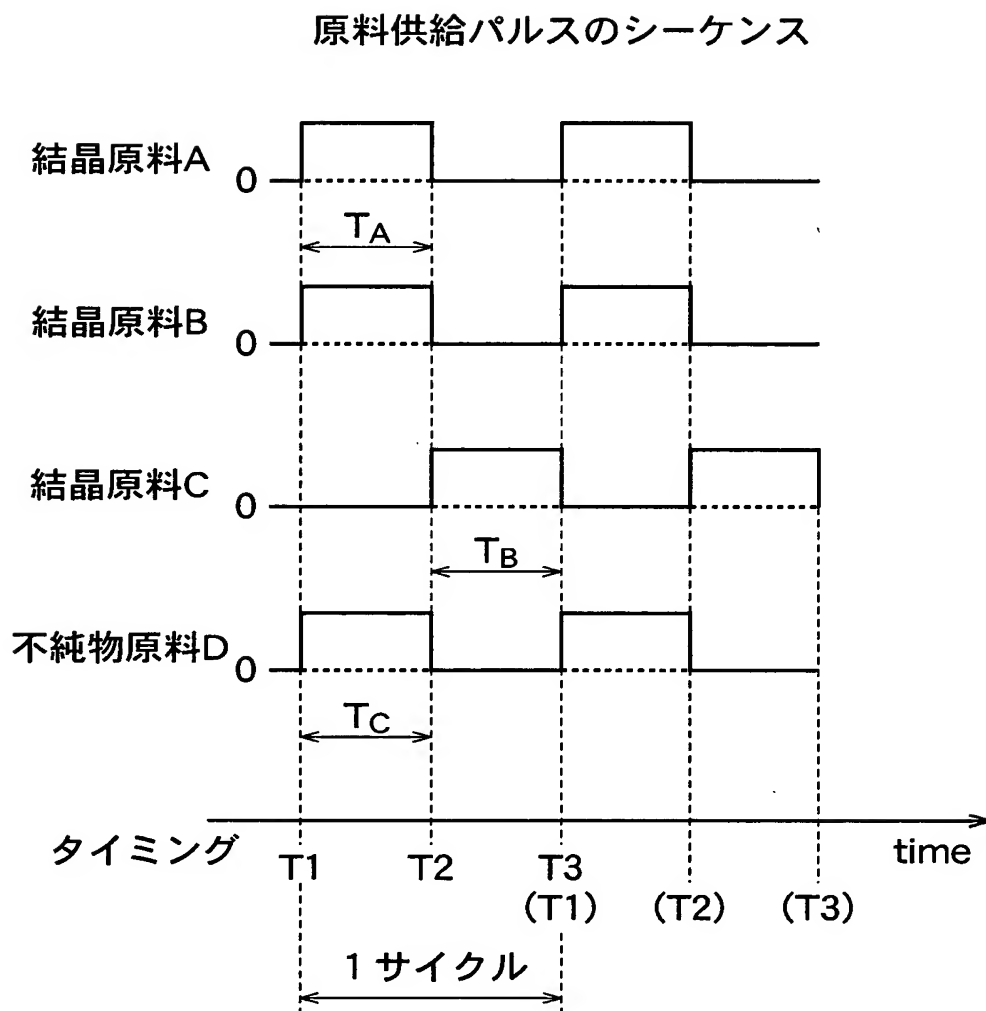
LEDタイプ II: InAlGaN発光層あり (発光波長 $\lambda = 314\text{nm}$)
(In_xAl_yGa_{1-x-y}N : $x = 0.02$, $y = 0.40$)

LEDタイプ III: InAlGaN発光層なし

【図 2】



【図 3】



【図 4】

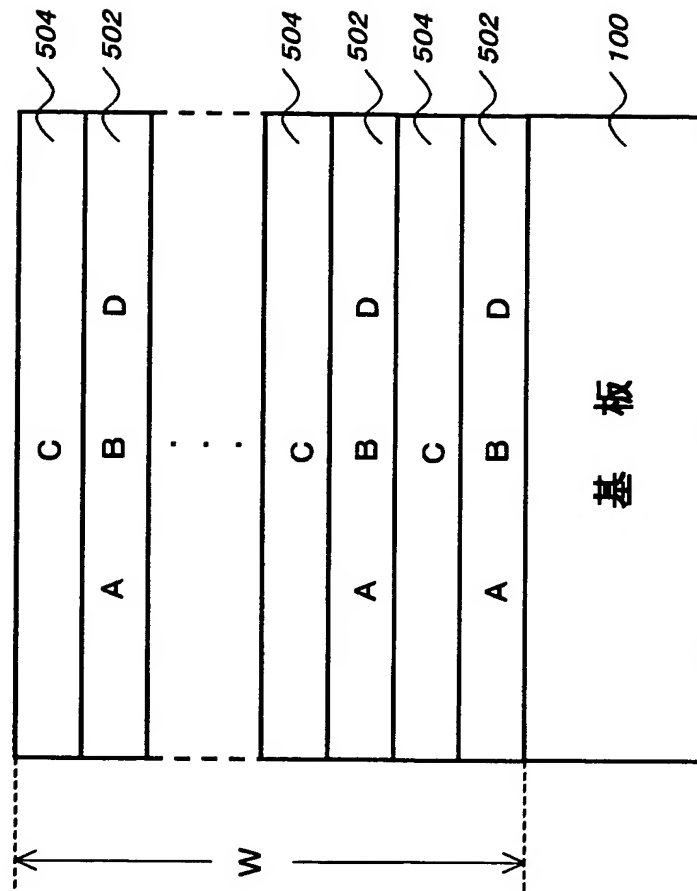
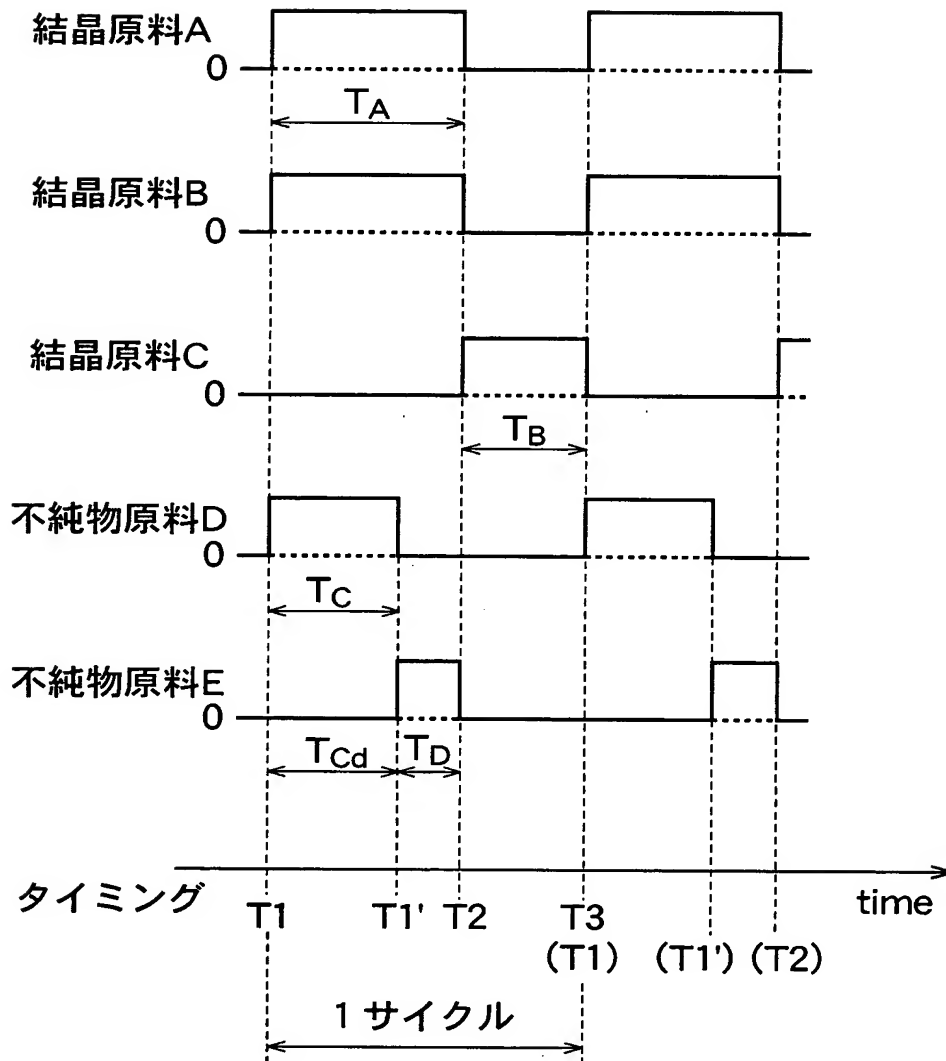


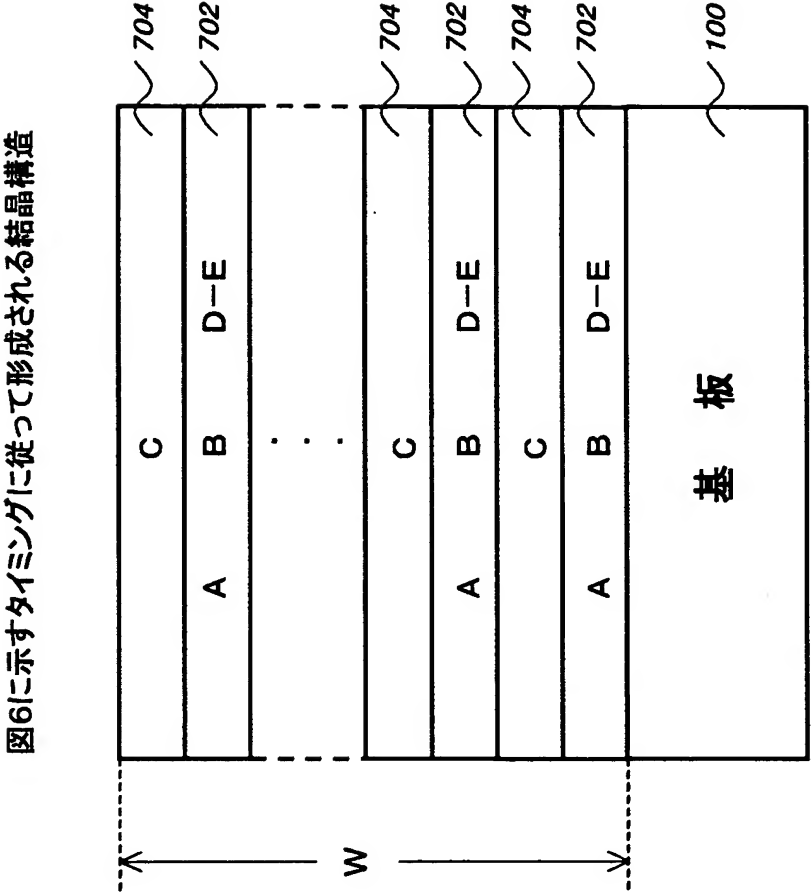
図4に示すタイミングに従って形成される結晶構造

【図 5】

原料供給パルスのシーケンス

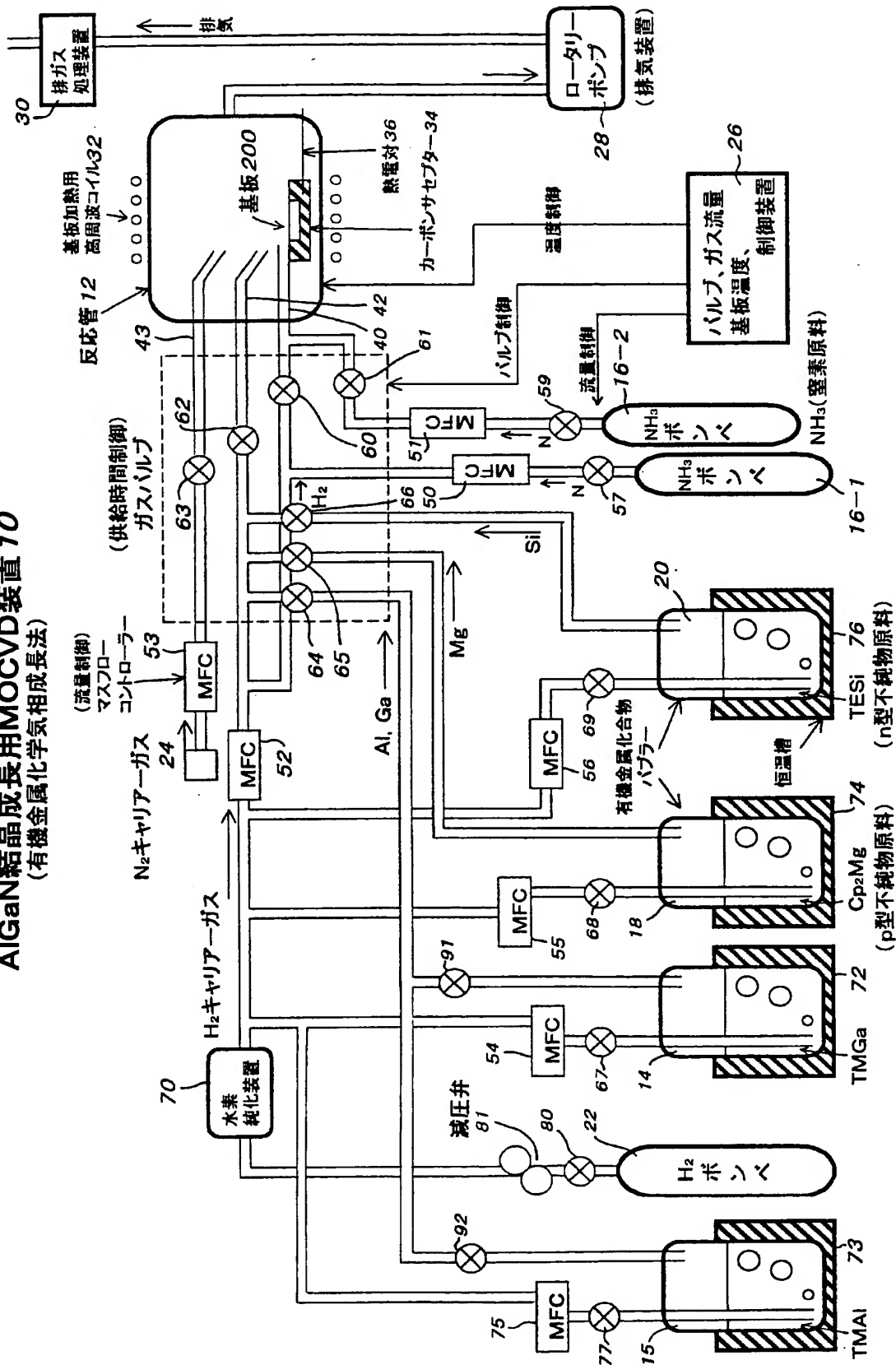


【図 6】



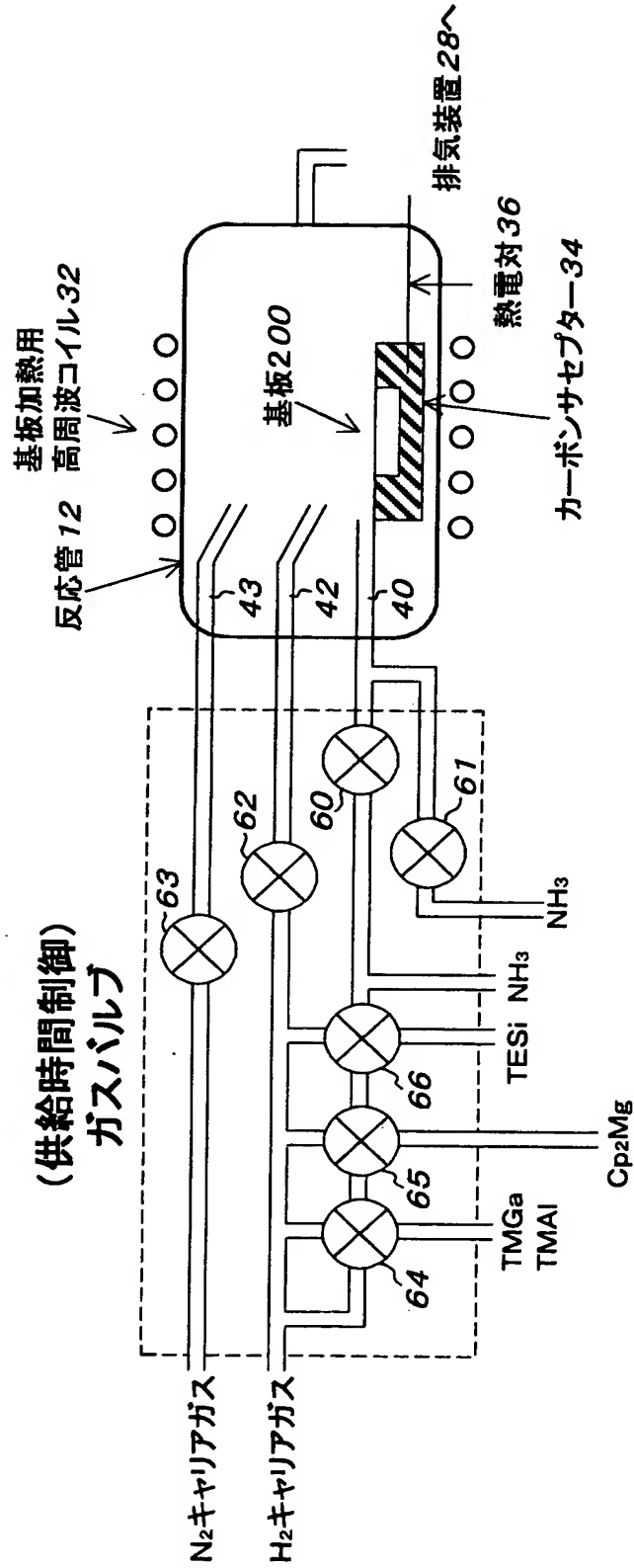
【図 7】

AlGaIn結晶成長用MOCVD装置10



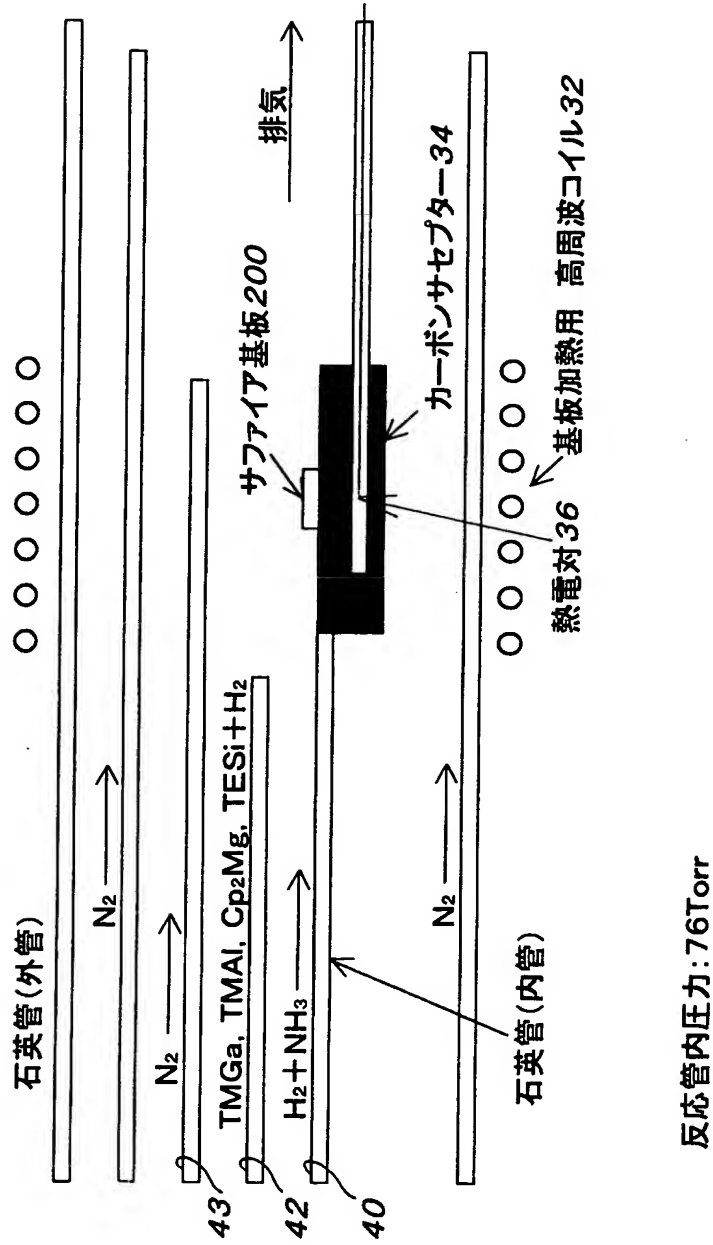
【図 8】

AlGaIn結晶成長用MOCVD装置10
(有機金属化学気相成長法)



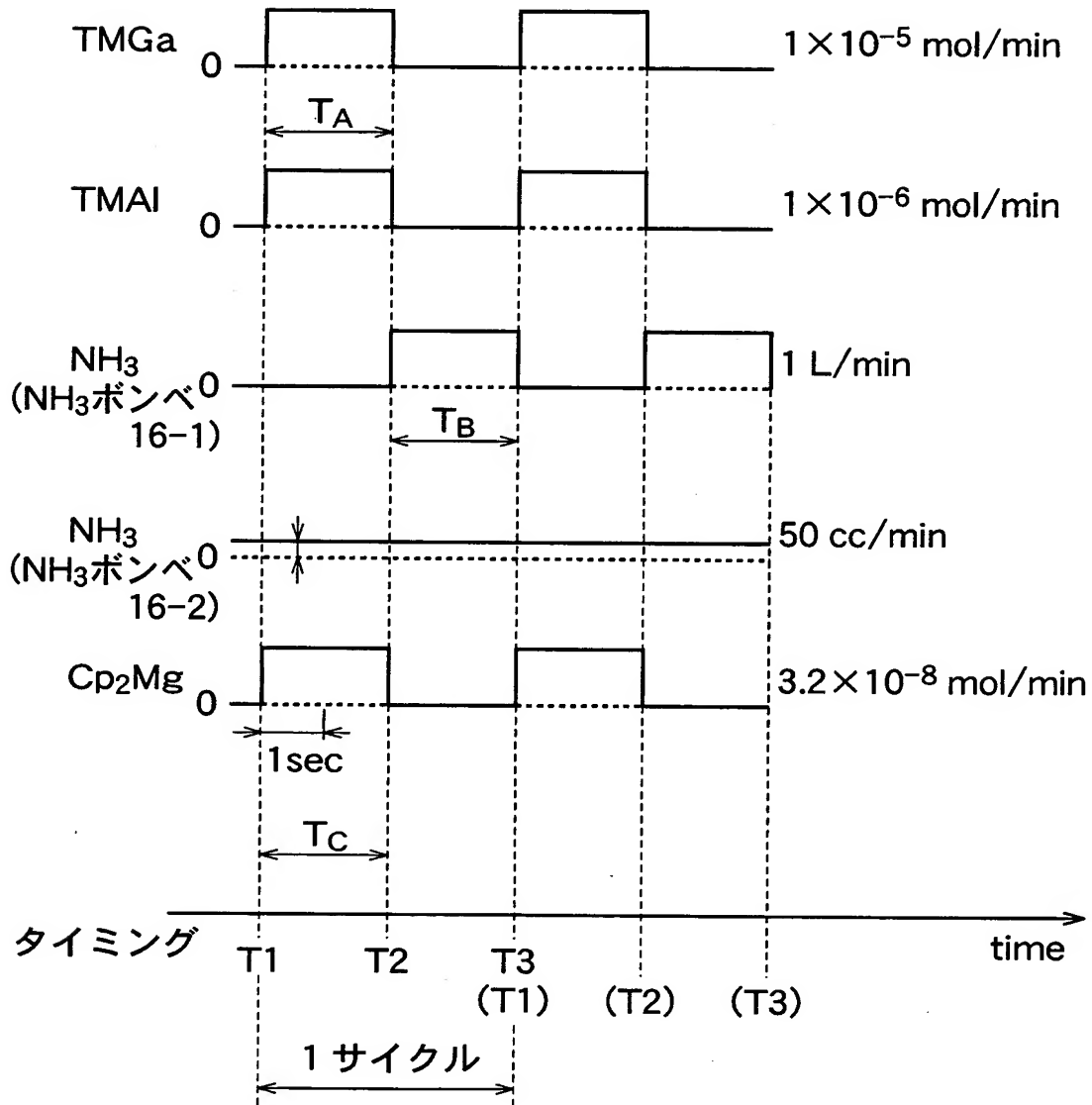
【図9】

MOCVD反応管の概略図

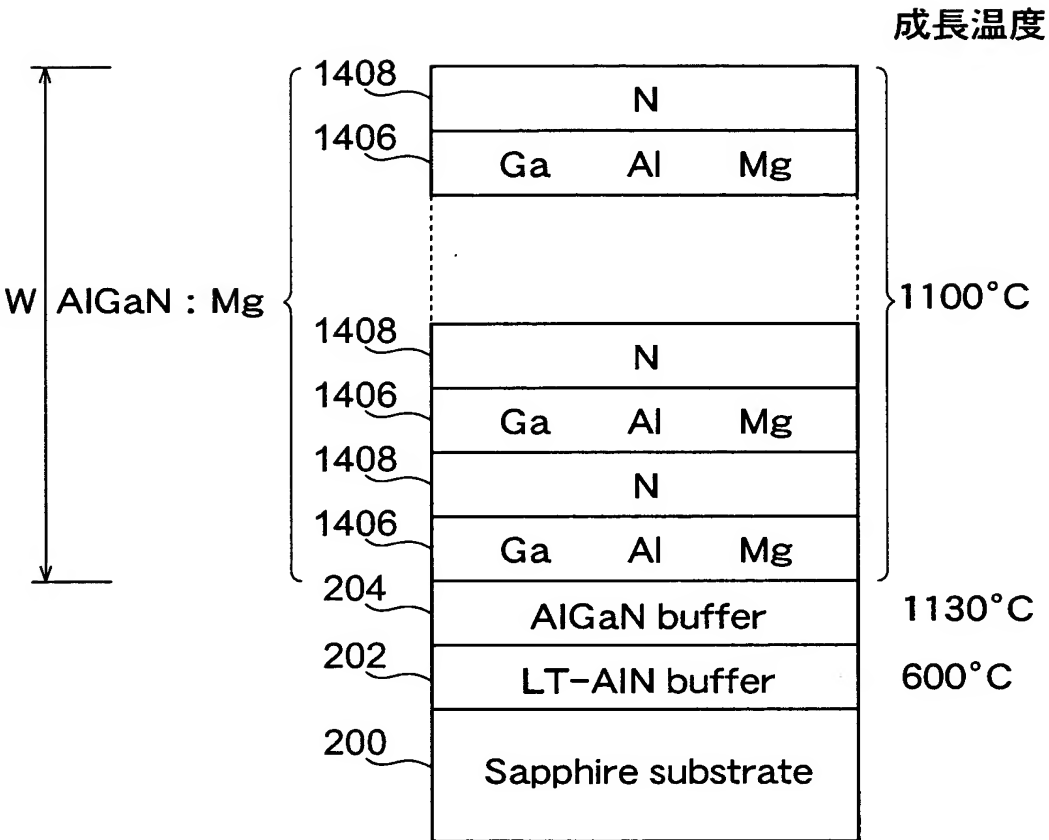


【図10】

AlGaInを形成する際の
原料供給パルスのシーケンス

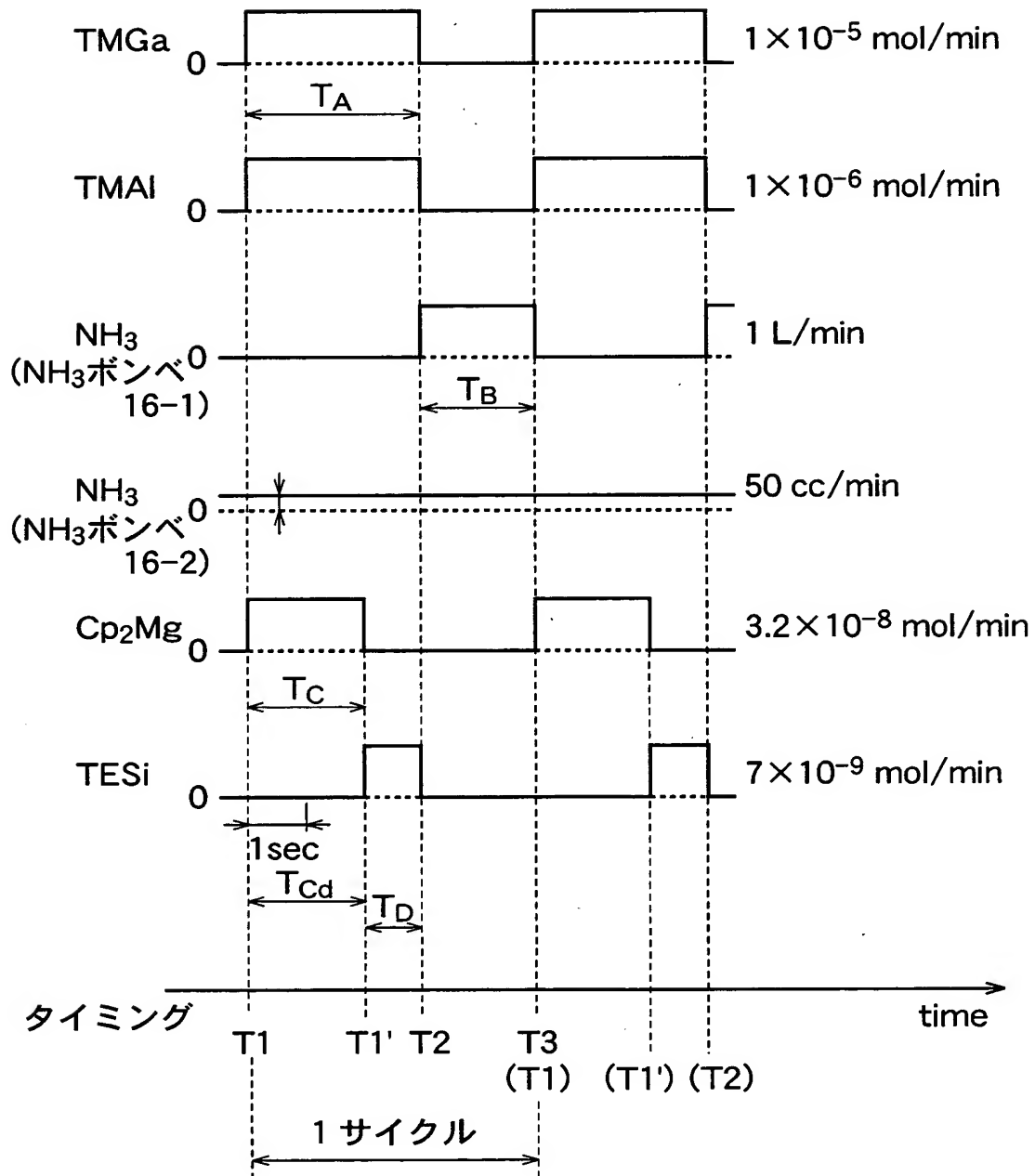


【図 1 1】

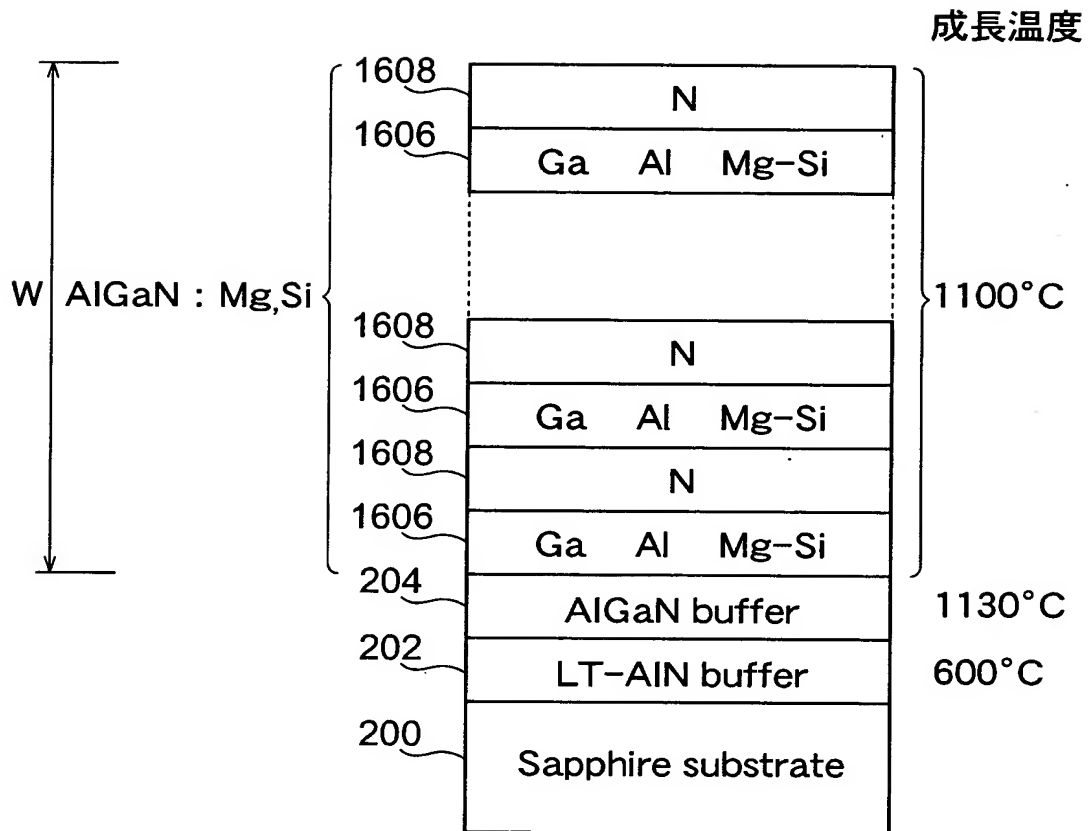


【図 12】

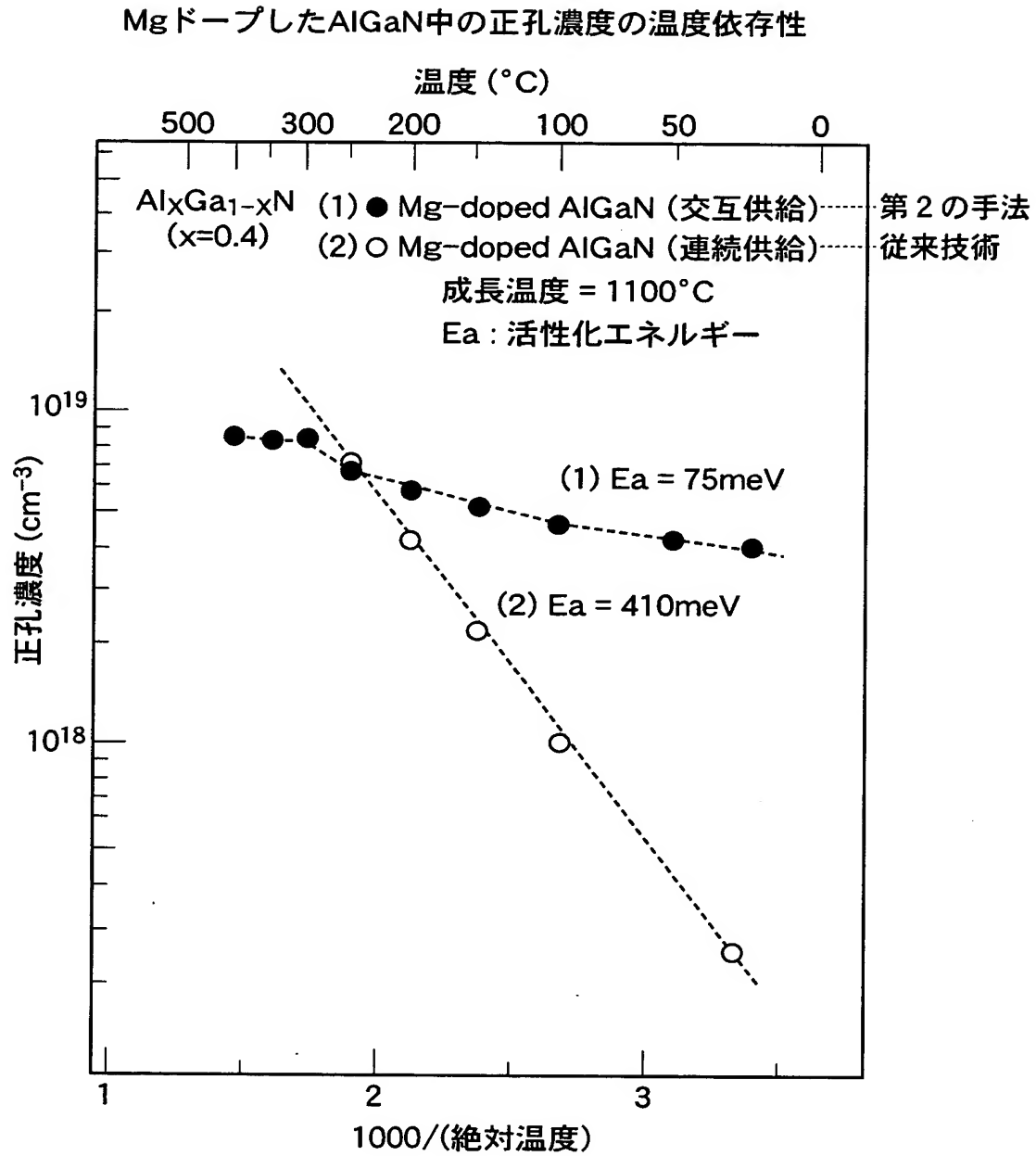
AlGaInを形成する際の
原料供給パルスのシーケンス



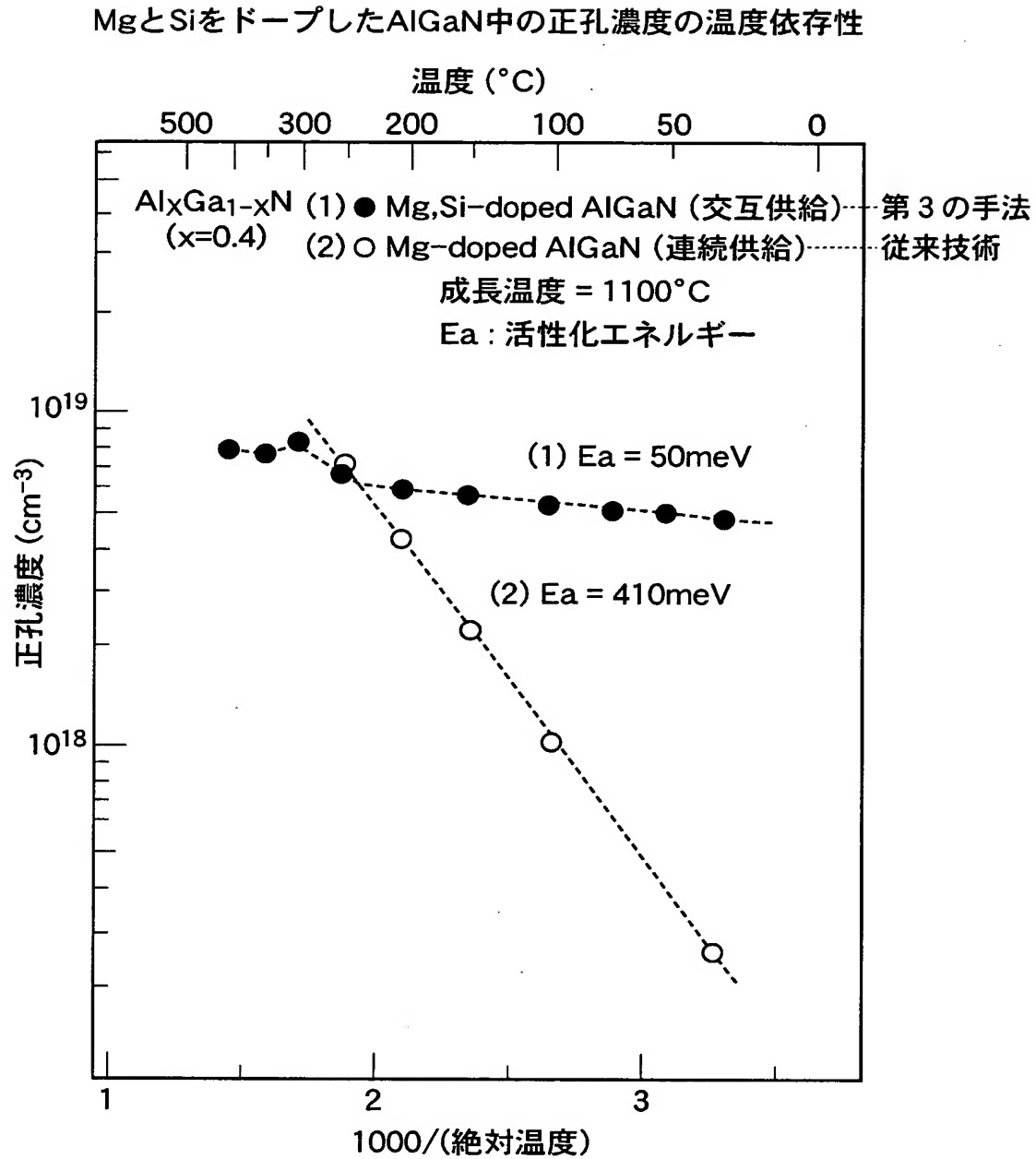
【図 1 3】



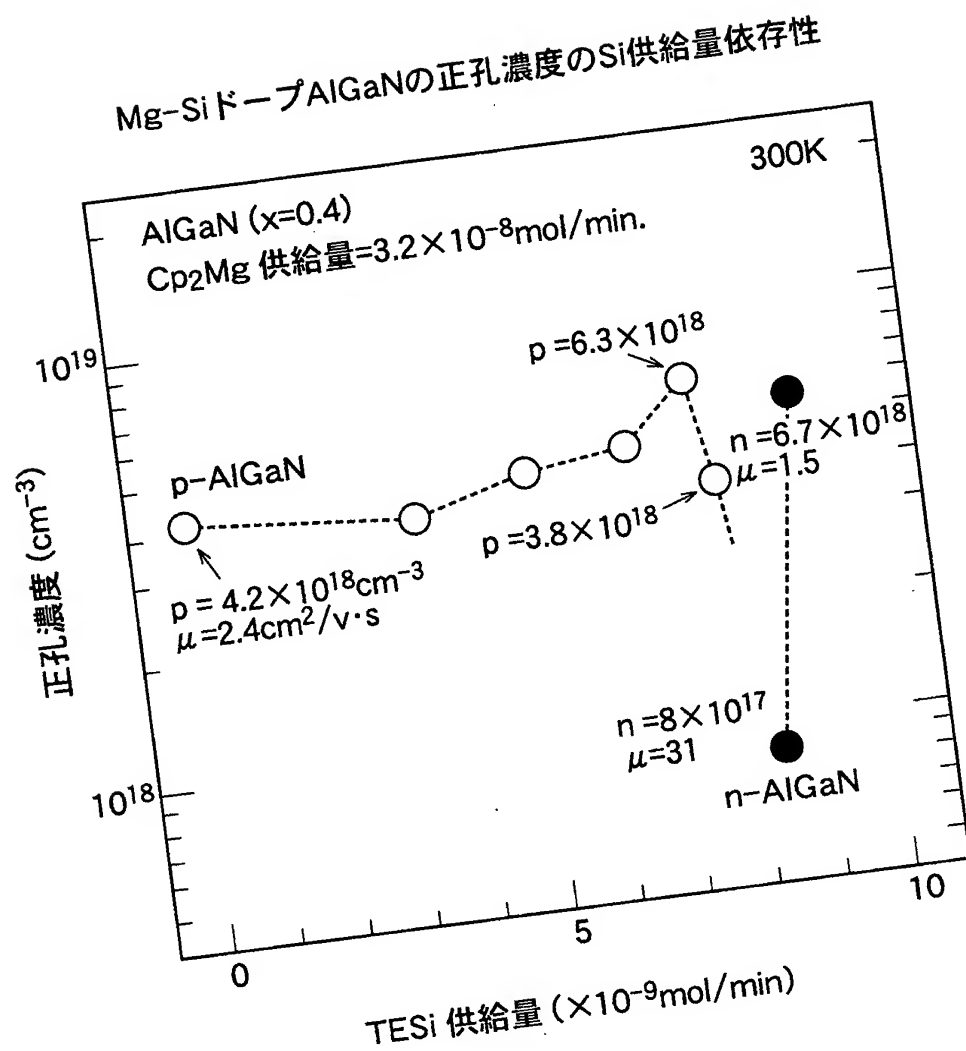
【図 1 4】



【図 15】

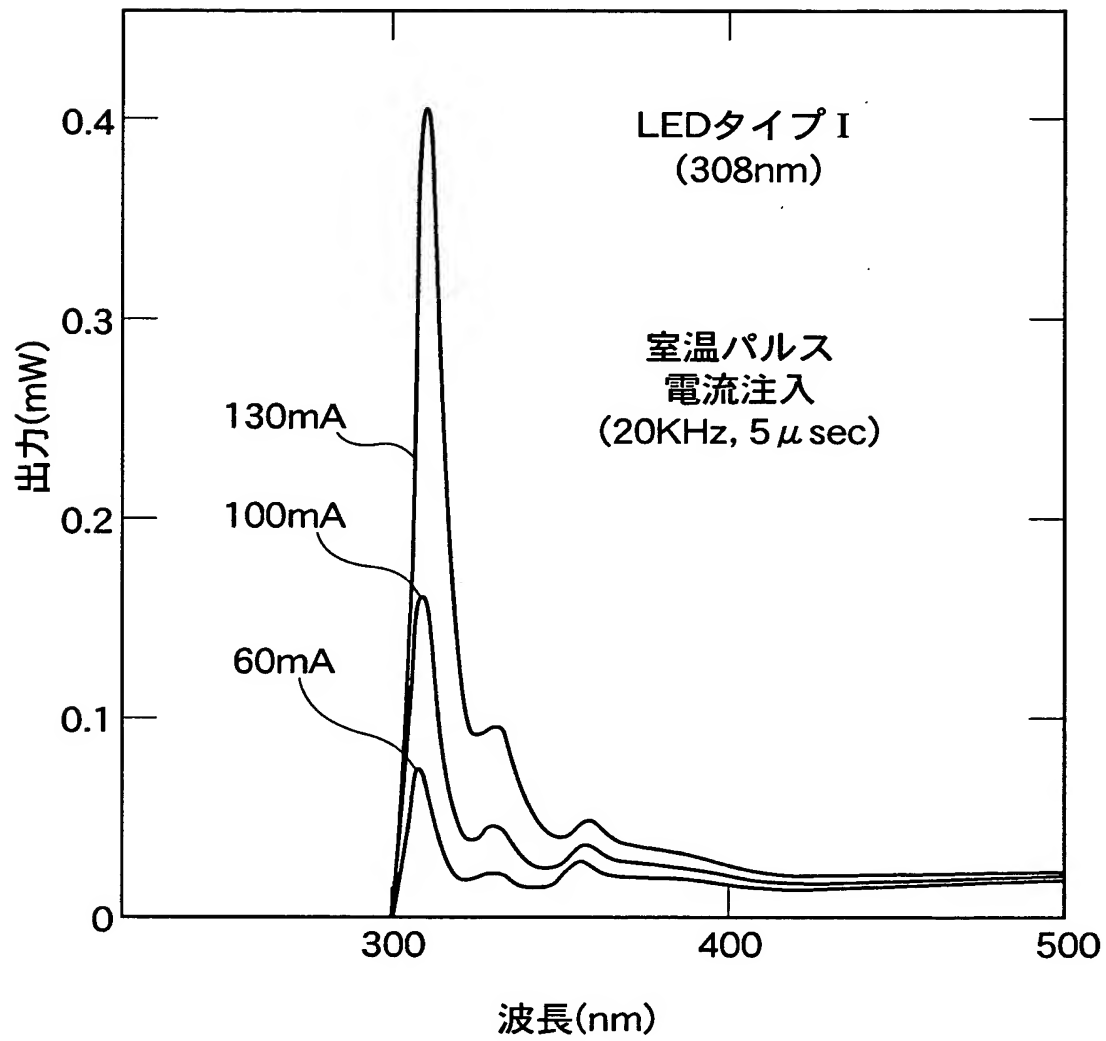


【図16】



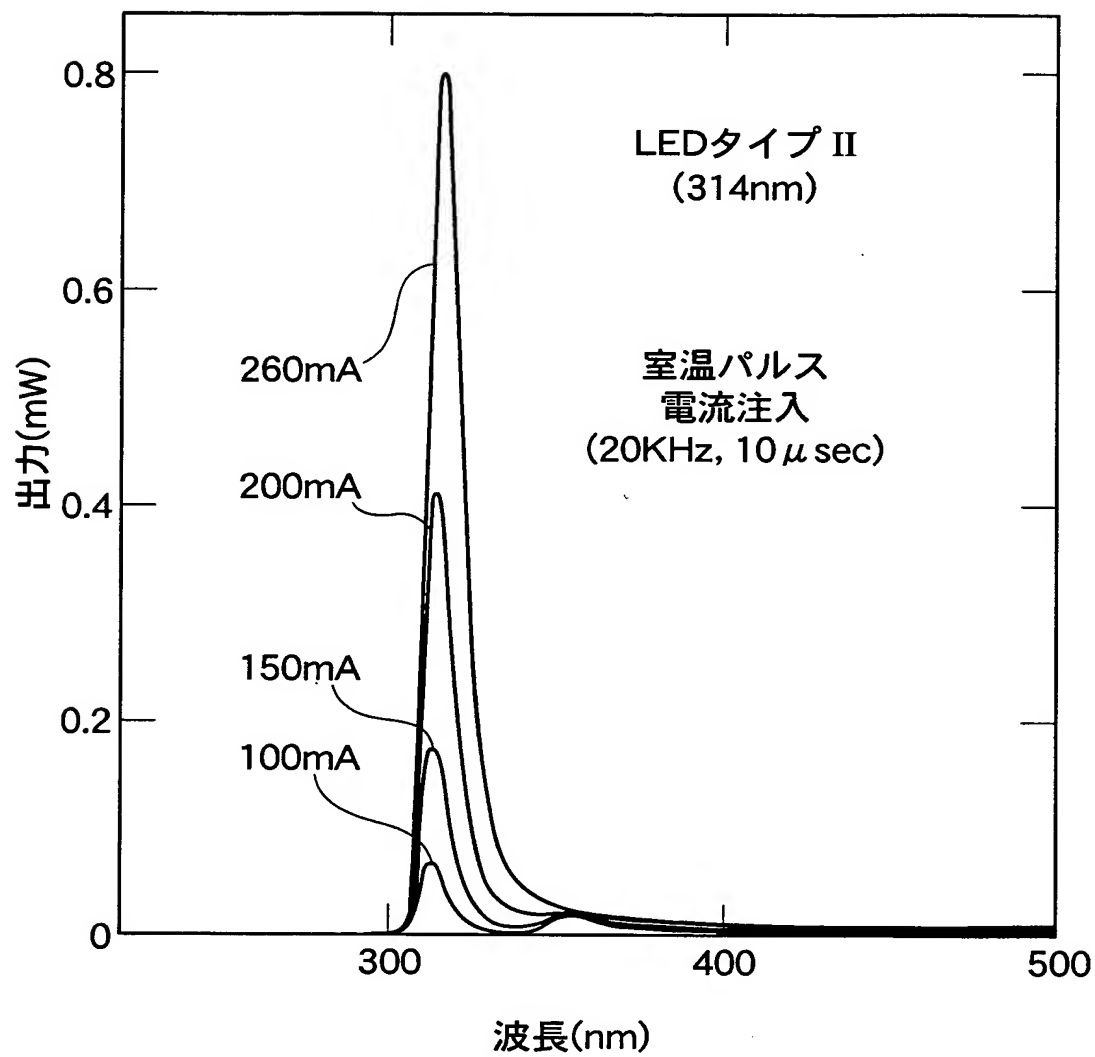
【図 17】

LEDタイプ I の紫外出カスペクトル



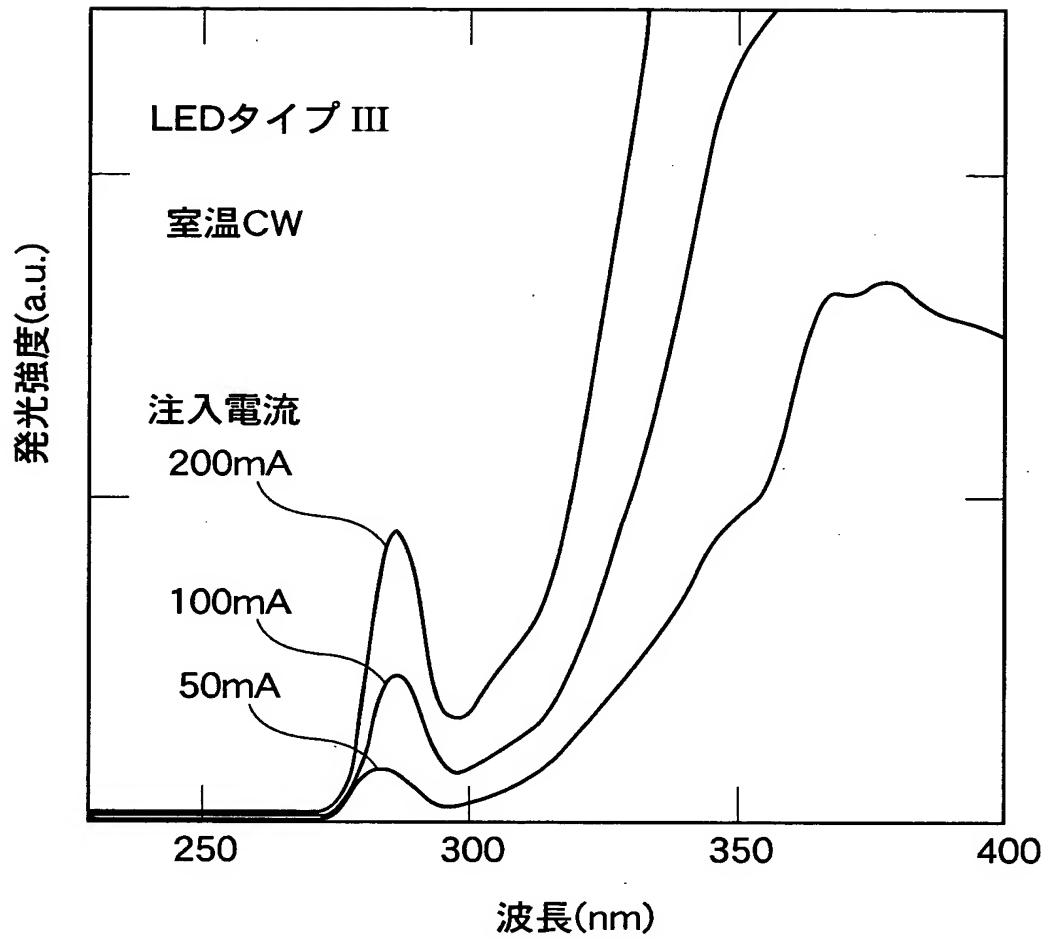
【図18】

LEDタイプIIの紫外出カスペクトル



【図 1 9】

LEDタイプ IIIの紫外出力スペクトル



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高伝導度の p 型半導体により紫外領域に発光ピークを有して効率良く発光する p 型半導体を用いた紫外発光素子を提供する。

【解決手段】 p 型半導体を用いた紫外発光素子において、上記 p 型半導体は、複数種類の結晶原料を交互にパルス状に供給して結晶成長を行うときに、上記複数種類の結晶原料の全ての種類の供給が 1 回ずつ行われる 1 サイクル内において、所定の種類の結晶原料の供給開始と同時にあるいは後であり、かつ、上記所定の種類以外の種類の結晶原料の供給開始より前において、p 型不純物原料を供給して形成したものである。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 7 9 2]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 8 日
[変更理由] 新規登録
住 所 埼玉県和光市広沢 2 番 1 号
氏 名 理化学研究所